

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 131, № 6

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

И. И. Баврин. Оценки коэффициентов Тейлора функций многих комплексных переменных	1231
Д. О. Баладзе. О группах гомологии и когомологии над парой групп коэффициентов	1234
А. Л. Брудно. Метод дифференциальных рент Лурье для определения плана оптимальных перевозок	1238
И. М. Гельфанд и М. Л. Цетлин. О континуальных моделях управляющих систем	1242
Ю. М. Горчаков. Примитивно факторизуемые группы	1246
А. Г. Костюченко и Б. С. Митягин. Многомерная проблема моментов	1249
А. А. Нудельман. О предельных величинах интегралов $\int_{\pm 0}^{\Omega(t)} d\sigma(t)$ при условиях А. А. Маркова	1253
Л. Р. Рухадзе. О локальных теоремах двойственности	1257
С. Н. Слугин. Линейное полуупорядоченное топологическое пространство	1261
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. О коэффициентах устойчивости различных схем	1264
М. Ш. Хузурбазар. Мультипликативная группа тела	1268
А. В. Чернавский. О двукратных непрерывных разбиениях шара	1272
А. С. Шварц. Устойчивость стационарных значений	1276
Ши Чжун-цы. Об асимптотическом поведении собственных функций задачи Штурма — Лиувилля, вычисляемых по теории возмущений	1279

МЕХАНИКА

И. Л. Кароль. О влиянии турбулентной диффузии в направлении ветра на распределение концентрации субстанции, диффундирующей в атмосфере	1283
--	------

ГИДРОМЕХАНИКА

В. С. Имшенник. Изотермический разлет газового облака	1287
---	------

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

С. М. Белоносов. Плоская задача теории упругости для бесконечной полосы при заданных на границе напряжениях или смещениях	1291
---	------

В. М. Даревский и Р. И. Кшнякин. Устойчивость консольной цилиндрической оболочки с подкрепленным краем при действии внешнего давления . . .	129
Б. Н. Фрадлин и С. М. Шахновский. Построение тензора Грина для задачи о равновесии пологой оболочки двоякой кривизны	129

ФИЗИКА

К. И. Грингауз, В. В. Безруких, В. Д. Озеров и Р. Е. Рыбчинский. Изучение межпланетного ионизованного газа, энергичных электронов и корпускулярного излучения Солнца при помощи трехэлектродных ловушек заряженных частиц на второй советской космической ракете	130
В. Г. Кадышевский. К вопросу о спектре масс и фундаментальной длине в теории поля	130

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Л. С. Гузей, Ю. С. Рябухин и Н. П. Сыркис. Поглощение гамма-излучения в макросистемах от точечного источника	130
Б. Я. Пинес и А. Ф. Сиренко. К вопросу об условиях обратимости процесса разрушения металлов под нагрузкой	131
Г. С. Ходаков и П. А. Ребиндер. О влиянии среды на аморфизацию кварца в процессе его механического диспергирования	131
М. М. Хрущов и М. А. Бабичев. Сопротивление абразивному изнашиванию и модуль упругости металлов и сплавов	131

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

М. М. Симкин. Периодические режимы в системах с нелинейными импульсными элементами.	132
---	-----

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Т. И. Малиновский, И. Д. Самусь и Н. В. Белов. Кристаллическая структура азотнокислого роданопентаминикобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$	132
--	-----

ХИМИЯ

Б. Г. Болдырев. Синтезы и противомикробные свойства некоторых арилэфиров метан- и этантиосульфокислот	133
М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков и Чжан Жун-юй. Эфиры непредельных фосфинистых кислот	133
И. Л. Кнунянц и Э. Г. Быховская. Взаимодействие фторолефинов с азотистоводородной кислотой и перегруппировка перфторалкенилазидов	133
М. Я. Крафт. Об окраске арсеносоединений и возникновении цветности при полимеризации	134
А. П. Крешков и В. А. Дроздов. Метод дифференцированного кондуктометрического титрования смеси метилхлорсиланов в неводных растворах	134
В. И. Михеева и В. Б. Брейцис. Изотерма растворимости борогидрида натрия и гидрата окиси натрия в воде при 0°C	134
О. Я. Нейланд и Г. Я. Ванэг. О механизме взаимодействия фенилйодозосоединений с некоторыми β -дикетонами	135
А. А. Пономарев, Н. П. Масленникова, Н. В. Алакина и А. П. Кривенько. Синтез и некоторые каталитические превращения первичных фурановых аминов	135
А. В. Толчиев, В. П. Алания и З. А. Макарова. Синтез 1-нитропропилена и испытание его способности к полимеризации	135
Л. Х. Фрейдлин, Е. Ф. Литвин и В. Е. Дицент. Исследование влияния состава смешанных растворителей на скорость и селективность процесса гидрирования 2-этилантрахинона	136
Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени. О строении 9-аминоакридина	136

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Реакция изопропильного радикала с молекулой кислорода	137
В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин. Об ориентации π -электронного облака в циклопропановом кольце	137
Е. М. Гамус-Чернявская, С. Ш. Резникова и А. Д. Степухович. Состав продуктов и механизм инициированного крекинга газообразных алканов	137
Ю. А. Колбановский и Б. А. Смирнов. Расчет выходов продуктов радиолиза алканов	138
Ан. Н. Несмеянов и Дё Дык Ман. Измерение давления пара твердого хрома методом радиоактивных индикаторов	138
А. М. Рубинштейн и А. А. Слинкин. Магнитные свойства $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов	138
Д. П. Тимофеев. О времени установления сорбционного равновесия	139
С. С. Уразовский. Новый кавитационный метод эмульсионной полимеризации	139

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Стр.

- В. С. Веселовский, Е. А. Терпогосова и Н. Д. Алексеева. Кинетика сорбции кислорода углем при низких температурах 1396
- Б. В. Новожилов. Скорость горения модельного двухкомпонентного смесового пороха 1400
- И. Н. Плаксин, В. И. Тюрникова и Л. А. Барский. Диспергирование жирных кислот поверхностно-активными веществами при флотации 1404

ГЕОЛОГИЯ

- О. С. Вялов и Л. В. Линецкая. Об ископаемых инфузориях из мезозоя Карпат 1407
- С. В. Нечаев, М. В. Кобелев и И. И. Сахацкий. Новые данные о распространении и составе пород франского яруса на южной окраине Донбасса 1410
- А. А. Чигуряева и К. В. Воронина. Материалы по верхнеплейстоценовой растительности Северного Прикаспия 1414

МИНЕРАЛОГИЯ

- В. И. Будников, Ю. П. Казанский и А. И. Лежнин. Открытие бентонитов в Кузбассе 1417
- Б. И. Рыжов и В. А. Молева. Находка мизерита в СССР 1420

ГИСТОЛОГИЯ

- Н. Г. Хрущов. Наблюдения над тучными клетками в деафферентированной коже 1423

ГЕНЕТИКА

- Б. Л. Астауров и В. Н. Верейская. Получение искусственного партеногенеза у триплоидных межвидовых гибридов шелковичного червя 1426

ЭКОЛОГИЯ

- Д. Т. Жоголев. Световые ловушки как метод изучения кровососущих двукрылых в условиях Средней Азии 1430

БИОФИЗИКА

- В. Г. Куликова. О передаче стронция-90 самками крыс детенышам 1433
- И. М. Шапиро. Хромосомные aberrации и нарушения митотической активности как факторы, лимитирующие репарацию тканей после облучения 1437

БИОХИМИЯ

- Л. С. Агроскин, Н. В. Королев, И. С. Кулаев, М. Н. Мейсель и Н. А. Помощникова. Об ультрафиолетовой флуоресценции нуклеиновых кислот и полифосфатов 1440
- Т. Н. Годнев и Р. В. Ефремова. О влиянии температуры на спектральные свойства суспензий водорослей и изолированных хлоропластов 1444
- С. Е. Северин, В. П. Скулачев, С. П. Маслов, И. И. Бенедиктов и В. Г. Шестаков. Терморегуляторное разобщение дыхания и фосфорилирования . . . 1447
- Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, Н. А. Захарова и И. И. Сапежинский. Торможение радиационной деполимеризации дезоксирибонуклеиновой кислоты ингибиторами свободнорадикальных реакций 1451

ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- В. А. Губарева. Опыт экспериментального изучения взаимовлияния древесных растений путем воздействий выделений корней и листьев 1454
- И. И. Судницын и Ю. Л. Цельникер. О соотношении давления почвенной влаги и сосущей силы листьев древесных пород 1457

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- А. С. Оканенко, Д. М. Гродзинский и В. П. Батюк. К вопросу о выделении углекислоты листьями сахарной свеклы на свету 1460

ЗООЛОГИЯ

- В. П. Пономаренко. Особенности миграций трески в 1954—1958 гг. по данным мечения в связи с гидрологическими изменениями в южной части Баренцева моря 1464

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- Л. В. Полежаев. Регенерация конечностей у аксолотлей при пересадке де-структурированных тканей аксолотлей и млекопитающих 1468

- Г. Н. Сперанский, Ю. М. Пратусевич и Н. Н. Корж. Изменение реактивных потенциалов головного мозга у школьников после 5—6 час. умственных занятий в школе 1472

ПАЗАРИТОЛОГИЯ

- А. Н. Кириякова. Связь периода яйцекладки птичьих блох с временем насиживания яиц у их хозяев 1476
- Т. К. Небольсина. Зараженность сеголетков каспийских сельдевых из рода *Alosa* моногенетическим сосальщиком *Mazocraes alosa* 1478

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

- I. I. Bavrin. Estimates of Taylor's coefficients for functions of many complex variables 1231
- D. O. Baladze. Homology and cohomology groups over a pair of coefficient groups 1234
- A. L. Brudno. Louriер's method of differential rents for most economical transportation planning 1238
- I. M. Gel'fand, M. L. Tsetlin. Continual models of controlling systems 1242
- Iu. M. Gorchakov. Primitively factorizable groups 1246
- A. G. Kostiuchenko, B. S. Mitiagin. Multidimensional problem of moments 1249
- A. A. Nudel'man. Limit values of integrals $\int_{\xi \pm 0}^{\Omega(t)} d\sigma(t)$ under Markov's conditions 1253
- L. R. Rukhadze. Local duality theorems 1257
- S. N. Slugin. Linear semiordered topological space 1261
- A. N. Tikhonov, A. A. Samarskii. Coefficient stability of difference circuits 1264
- M. S. Huzurbazar. The multiplicative group of a division ring 1268
- A. V. Chernavskii. Two-fold continuous divisions of a sphere 1272
- A. S. Schwarz. Stability of stationary values 1276
- Shi Chun-tsi. Asymptotic behaviour of the characteristic functions of Sturm—Liouville's problem calculated on the perturbation theory 1279

MECHANICS

- I. L. Karol'. The influence of turbulent diffusion in the direction of the wind on the distribution of the concentration of a substance that is being diffused in the atmosphere 1283

FLUID MECHANICS

- V. S. Imshennik. Isothermal burst of a gas cloud 1287

THEORY OF ELASTICITY

- S. M. Belonosov. A two-dimensional problem in the theory of elasticity for an infinite strip with the stresses and displacements given at the boundary 1291
- V. M. Darevskii, R. I. Kshniakin. Buckling of cantilever cylindrical shell with ring-stiffened edge under external pressure 1294
- B. N. Fradlin, S. M. Shakhnovskii. The construction of Green's tensor in the case of a double curvature small-angle shell in equilibrium 1298

PHYSICS

- K. I. Gringauz, V. V. Bezrukikh, V. D. Ozerov, R. E. Rybchinskii. Investigation of interplanetary ionized gas, high energy electrons and solar corpuscular radiation by means of three-electrode traps for charge-carrying particles installed on the Second Soviet Space rocket 1301
- V. G. Kadyshevskii. On the mass spectrum and the fundamental length in the field theory 1305

TECHNICAL PHYSICS

- A. Kh. Breger, B. I. Vainstein, L. S. Guzei, Iu. S. Riabukhin, N. P. Syrkus. Absorption of gamma-radiation from a point source by macrosystems 1308
- B. J. Pines, A. F. Sirenko. On conditions for the reversibility of metal breakdown process under load 1312
- G. S. Khodakov, P. A. Rehbindер. The influence of the medium on the transformation of crystalline quartz to amorphous state when dispersed mechanically 1316
- M. M. Khrushchov, M. A. Babichev. Resistance to abrasive wear and Young modulus of metals and alloys 1319

- M. M. Simkin. Periodical operation in systems with non-linear pulse elements 1323

CRYSTALLOGRAPHY

- T. I. Malinovskii, I. D. Samus, N. V. Belov. The crystal structure of cobalt rhodanopentammine nitrate $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ 1327

CHEMISTRY

- B. G. Boldyrev. Syntheses and microbicidal properties of some aryl ethers of methane- and ethane-thiosulfoacids 1331
- M. I. Kabachnik, E. N. Tzvetkov, Chan Zhun-ui. Esters of unsaturated phosphinous acids 1334
- I. L. Knunians, E. G. Bykhovskaia. Interaction of fluoroolefines with nitroxyllic acid and the regrouping of perfluoroalkenylazides 1338
- M. J. Kraft. Colour of arsenocompounds and the appearance of colour in polymerization 1342
- A. P. Kreshkov, V. A. Drozdov. A method of differentiated conductometric titration for a mixture of methylchlorosilanes in non-aqueous solutions 1345
- V. I. Mikheeva, V. B. Breitsis. Solubility isotherm for sodium boron hydride and sodium hydroxide in water at 0°C 1349
- O. J. Neiland, G. J. Vanag. The mechanism of the interaction between phenyliodozocompounds and some β -diketones 1351
- A. A. Ponomarev, N. P. Maslennikova, N. V. Alakina, A. P. Krivenko. Synthesis and some catalytic transformations of primary furan amines 1355
- A. V. Topchiev, V. P. Alania, Z. A. Makarova. Synthesis of 1-nitropropylene and test of its polymerization capacity 1359
- L. Kh. Freidlin, E. F. Litvin, V. E. Ditsent. An investigation into the influence of the solvent composition on the rate and selectivity of the hydrogenation of 2-ethyl-antraquinone 1362
- Iu. N. Sheinker, E. M. Peresleni. The structure of 9-aminoacridine 1366

PHYSICAL CHEMISTRY

- L. I. Avramenko, R. V. Kolesnikova. Reaction of isopropyl radical with oxygen molecule 1370
- V. T. Alexanian, Kh. E. Sterin. Orientation of the π -electron cloud in the cyclopropane ring 1373
- E. M. Gamus-Cherniavskaia, S. Ch. Reznikova, A. D. Stepukhovich. The composition of the products obtained by initiated cracking of gaseous alkanes and the mechanism of this process 1376
- Iu. A. Kolbanovskii, B. A. Smirnov. Calculation of the yields of alkane radiolysis products 1380
- An. N. Nesmeyanov, De Dyk Man. Solid chromium vapour pressure measurement by means of radioactive tracers 1383
- A. M. Rubinstein, A. A. Slinkin. Magnetic properties of Cr_2O_3 — Al_2O_3 catalysts 1386
- D. P. Timofeev. On the time interval in which sorption equilibrium is established 1390
- S. S. Urazovskii. A new cavitation method of emulsion polymerization 1393

CHEMICAL TECHNOLOGY

- V. S. Veselovskii, E. A. Terpogosova, N. D. Alexeeva. The kinetics of oxygen sorption by coal at low temperatures 1396
- B. V. Novozhilov. Rate of burning of a two-component powder 1400
- I. N. Plaksin, V. I. Turnukova, L. A. Barskii. Dispersion of fatty acids by surface-active compounds in flotation 1404

GEOLOGY

- O. S. Vialov, L. V. Linetskaia. On fossil Infusoria from the Mesozoic of the Carpathians 1407
- S. V. Nechaev, M. V. Kobelev, I. I. Sakhatskii. Recent data concerning spread and composition of the rocks of the Frasnian stage in the southern outlying districts of the Donetsk Basin 1410
- A. A. Chiguriaeva, K. V. Voronina. Data on the Upper-Pleistocene vegetation of the North Caspian Littoral 1414

MINERALOGY

- V. I. Budnikov, Iu. P. Kazanskii, A. I. Lezhnin. The discovery of bentonites in the Kuznetsky Basin 1417
- B. I. Ryzhov, V. A. Moleva. On finding mizerit in the USSR 1420

HISTOLOGY

- N. G. Khrushchov. Observation on mast cells in deafferented skin 1423

GENETICS		Pages
B. L. Astaurov, V. N. Vereyskaia. Artificial parthenogenesis induced in triploid interspecific hybrids of <i>Bombyx mori</i> L.		1426
ECOLOGY		
D. T. Zhogolev. Light traps as a method for studying bloodsucking diptera under the conditions prevailing in Central Asia		1430
BIOPHYSICS		
V. G. Kulikova. On the transmission of Sr-90 by rat females to their young		1433
I. M. Shapiro. Chromosomal aberrations and disturbances of mitotic activity as factors limiting post-radial tissue repairation		1437
BIOCHEMISTRY		
L. S. Agroskin, N. V. Korolev, I. S. Kulaev, M. N. Maisel', N. A. Pomoshchnikova. On the ultra-violet fluorescence of nucleic acids and polyphosphates . . .		1440
T. N. Godnev, R. V. Efremova. On the effect of temperature upon the spectral character of suspensions of algae and isolated chloroplasts		1444
S. E. Severin, V. P. Skulachev, S. P. Maslov, I. I. Benediktov, V. G. Shestakov. A thermoregulatory gap between respiration and phosphorylation		1447
N. M. Emanuel', K. E. Krugliakova, N. A. Zakharova, I. I. Sapezhinskii. Suppression of radiation depolarization of desoxyribonucleic acid by inhibitors of free radical reactions		1451
PLANT ECOLOGY		
V. A. Gubareva. An attempt at experimental investigation of mutual relation of arboreal plants by means of their root and leaf excretions		1454
I. I. Sudnitsyn, Iu. L. Tsel'niker. On the relation between the pressure of soil water and the sorption energy of leaves of arboreal plants		1457
PLANT PHYSIOLOGY		
A. S. Okanenko, D. M. Grodzinskii, V. P. Batiuk. The excretion of carbonic acid gas by the leaves of the sugar beet plant exposed to light		1460
ZOOLOGY		
V. P. Ponomarenko. Peculiar features of cod migration in 1954—1958 according to labelling data, related to hydrological changes in the southern part of the Barents Sea		1464
EXPERIMENTAL MORPHOLOGY		
L. V. Polezhaev. Regeneration of extremities in axolotls and mammals		1468
PHYSIOLOGY		
G. N. Speranskii, Iu. M. Pratusovich, N. N. Korzh. Alterations in the reactive potentials of brain in school children after 5—6 hours of mental work		1472
PARASITOLOGY		
A. N. Kiriakova. The relation of the rates of oviposition in bird fleas to that of the brooding period in their hosts.		1476
T. K. Nebol'sina. The infestation of this year's Caspian Clupeidae of the <i>Alosa</i> genus by monogenetic trematode <i>Mazocraes alosa</i>		1478

ПОПРАВКИ

В статье Б. Я. Пинеса и А. Ф. Сиренко «Зависимость долговечности под нагрузкой от приложенного напряжения для металлокерамических образцов железа в альфа- и гамма-фазах», помещенной в ДАН, т. 129, № 2, 1959 г., на стр. 312

Напечатано

Следует читать

Строка 16 снизу

U_0^α

U_0^γ

Строка 10 снизу

Примечательно, что получены величины
70 ккал/г-моль >
> 52 ккал/г-моль

Примечательно, что величина
 $U_0^\gamma = 70$ ккал/г-моль >
> $U_0^\alpha = 52$ ккал/г-моль

В статье Л. Е. Анохиной «О связи плодовитости и жирности салаки (*Clupea harengus membras* L.)», помещенной в ДАН, т. 129, № 6, 1959 г., на стр. 1419, строка 16 снизу, вместо напечатанного: коэффициент корреляции равен — 0,70 должно быть: коэффициент корреляции равен 0,70.

Т-03690 Подписано к печати 12/IV-1960 г. Тираж 5125 экз. Заказ 211
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 8¹/₂. Печ. л. 23,29 + 5 вклеек. Уч.-изд. л. 24,9

2-я Типография Издательства Академии наук СССР. Москва. Шубинский пер., 10

И. И. БАВРИН

ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕЙЛора ФУНКЦИЙ МНОГИХ КОМПЛЕКСНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 22 XII 1959)

В классической теории функций одного комплексного переменного важную роль играют два довольно общих, тесно связанных между собой класса функций: класс функций Шура и класс функций Каратеодори. Задача получения точных оценок коэффициентов Тейлора в двух последних классах функций в случае большего, чем одного числа комплексных переменных рассматривалась мной в работах ^(1,2), где эта задача была решена только в случае двух комплексных переменных. В настоящей заметке путем выделения специального класса областей пространства n комплексных переменных будут даны точные оценки коэффициентов Тейлора указанных выше классов функций в случае n комплексных переменных. Наводящей идеей в выделении специального класса областей пространства многих комплексных переменных послужило данное А. А. Темляковым ⁽³⁾ параметрическое представление границы ограниченной полной двоякокруговой области с центром в точке $(0, 0)$ пространства двух комплексных переменных, граница которой дважды непрерывно дифференцируема и аналитически выпукла извне.

Определение. Пусть область $D \ni (0, \dots, 0)$ — кратнотрговая область пространства n комплексных переменных z_1, \dots, z_n , являющаяся подобластью некоторой области регулярности, ограниченная неаналитической $(2n - 1)$ -мерной поверхностью

$$\begin{aligned} |z_1| &= r_1(\tau_1) \dots r_1(\tau_{n-1}), \\ |z_2| &= r_2(\tau_1) r_1(\tau_2) \dots r_1(\tau_{n-1}), \\ |z_3| &= r_2(\tau_2) r_1(\tau_3) \dots r_1(\tau_{n-1}), \\ &\dots\dots\dots \\ |z_i| &= r_2(\tau_{i-1}) r_1(\tau_i) \dots r_1(\tau_{n-1}), \\ &\dots\dots\dots \\ |z_{n-1}| &= r_2(\tau_{n-2}) r_1(\tau_{n-1}), \\ |z_n| &= r_2(\tau_{n-1}), \\ 0 \leq \tau_i &\leq 1, \quad i = 1, 2, \dots, n-1, \end{aligned}$$

где $r_1(0)=0$, $r_1'(\tau) > 0$ в $(0, 1]$, $r_1(1) < \infty$ и $r_2(\tau) = \exp \left[- \int_0^\tau \frac{\tau}{1-\tau} d \ln r_1(\tau) \right]$ ($r_2(1) = 0$ (3)).

Частным случаем области D будет область, содержащая свой центр $(0, \dots, 0)$ и ограниченная $(2n-1)$ -мерной поверхностью

$$\begin{aligned} |z_1| &= R(\tau_1 \dots \tau_{n-1})^\alpha, \\ |z_2| &= R[(1 - \tau_1)\tau_2 \dots \tau_{n-1}]^\alpha, \\ |z_3| &= R[(1 - \tau_2)\tau_3 \dots \tau_{n-1}]^\alpha, \\ &\vdots \end{aligned}$$

$$0 \leq \tau_i \leq 1, \quad i = 1, 2, \dots, n-1, \quad 0 < \alpha \leq 1,$$

Лемма 1. Если функция

$$F(z_1, \dots, z_n) = \sum_{m_1, \dots, m_n=0}^{\infty} a_{m_1 \dots m_n} z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n},$$

где a_0, \dots, a_n задано, регулярна в цилиндре $S\{|z_m| < R_m, m = 1, 2, \dots, n\}$ и такая, что $|F(z_1, \dots, z_n)| < 1$ в S , то при $m_1 + \dots + m_n > 0$

$$|a_{m_1 \dots m_n}| \leq \frac{1 - |a_{0 \dots 0}|^2}{R_1^{m_1} \dots R_n^{m_n}}. \quad (1)$$

Доказательство опирается на формулу Коши в случае цилиндра и теорему Коши для функций одного комплексного переменного.

Теорема 1. Если функция

$$F(z_1, \dots, z_n) = \sum_{m_1, \dots, m_n=0}^{\infty} a_{m_1 \dots m_n} z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n},$$

где $a_0 \dots a_n$ задано, регулярна в области D и удовлетворяет в D условию $|F(z_1, \dots, z_n)| < 1$, то при $m_1 + \dots + m_n > 0$

$$|a_{m_1 \dots m_n}| \leq \frac{1 - |a_{0 \dots 0}|^2}{M}, \quad (2)$$

где

$$M = \prod_{i=1}^{n-1} r_1^{k=1} \sum_{k=1}^i m_k \left(\frac{\sum_{k=1}^i m_k}{\sum_{k=1}^{i+1} m_k} \right) r_2^{m_{i+1}} \left(\frac{\sum_{k=1}^i m_k}{\sum_{k=1}^{i+1} m_k} \right),$$

считая $0^0 = 1$.

При доказательстве используется лемма 1, параметрическое представ-

ление границы области D и максимум произведения $\prod_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^i m_k (\tau_i) r_2^{m_i+1}(\tau_i)$ в $\{0 \leq \tau_i \leq 1, i = 1, 2, \dots, n-1\}$.

Замечание 1. Оценки (1), (2) точные, так как они достигаются функциями

$$F(z_1, \dots, z_n) \equiv \frac{a_0 \dots a_0 R_1^{m_1} \dots R_n^{m_n} + qz_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}}{R_1^{m_1} \dots R_n^{m_n} + \bar{a}_0 \dots \bar{a}_0 qz_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}},$$

$$F(z_1, \dots, z_n) \equiv \frac{a_0 \dots a_0 M + qz_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}}{M + \bar{a}_0 \dots \bar{a}_0 qz_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}},$$

где $|a_{j \dots 0}| < 1$, $|q| = 1$.

Замечание 2. Отметим, что в случае области C

$$M = \frac{m_1^{a_{m_1}} \dots m_n^{a_{m_n}}}{(m_1 + \dots + m_n)^{\alpha (m_1 + \dots + m_n)}} R^{m_1 + \dots + m_n}.$$

Следствие. Пусть в области D функция

$$F(z_1, \dots, z_n) = \sum_{m_1, \dots, m_n=0}^{\infty} a_{m_1 \dots m_n} z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}$$

регулярна. Тогда, если в D $|F(z_1, \dots, z_n)| < 1$, то при $m_1 + \dots + m_n \geq 0$

$$|a_{m_1 \dots m_n}| \leq \frac{1}{M}. \quad (3)$$

Замечание 3. Оценка (3) точная, так как равенство в (3) имеет место для функции

$$F(z_1, \dots, z_n) \equiv \frac{z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}}{M}.$$

Лемма 2. Если в полицилиндре S функция

$$F(z_1, \dots, z_n) = \sum_{m_1, \dots, m_n=0}^{\infty} a_{m_1 \dots m_n} z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n} \quad (a_{0 \dots 0} = 1)$$

регулярна и $\operatorname{Re} F(z_1, \dots, z_n) > 0$, то при $m_1 + \dots + m_n > 0$

$$|a_{m_1 \dots m_n}| \leq \frac{2}{R_1^{m_1} \dots R_n^{m_n}}. \quad (4)$$

Доказательство исходит из формулы Коши в случае полицилиндра и теоремы Коши для функций одного комплексного переменного.

Так же как теорема 1, но с использованием леммы 2 доказывается

Теорема 2. Если в области D функция

$$F(z_1, \dots, z_n) = \sum_{m_1, \dots, m_n=0}^{\infty} a_{m_1 \dots m_n} z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n} \quad (a_{0 \dots 0} = 1)$$

регулярна и $\operatorname{Re} F(z_1, \dots, z_n) > 0$, то при $m_1 + \dots + m_n > 0$

$$|a_{m_1 \dots m_n}| \leq \frac{2}{M}. \quad (5)$$

Замечание 4. Оценки (4) и (5) точные, так как достигаются функциями

$$F(z_1, \dots, z_n) \equiv \frac{R_1^{m_1} \dots R_n^{m_n} + z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}}{R_1^{m_1} \dots R_n^{m_n} - z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}},$$

$$F(z_1, \dots, z_n) \equiv \frac{M + z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}}{M - z_1^{m_1} \dots z_n^{m_n}}.$$

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило
17 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Баврин, ДАН, 126, № 5 (1959). ² И. И. Баврин, Уч. зап. Моск. обл. пед. инст., 77, 53 (1959). ³ А. А. Темляков, ДАН, 120, № 5 (1958).

Д. О. БАЛАДЗЕ

О ГРУППАХ ГОМОЛОГИИ И КОГОМОЛОГИИ НАД ПАРОЙ ГРУПП КОЭФФИЦИЕНТОВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 26 XII 1959)

Гомологическая, так же как и когомологическая, теория бесконечного комплекса, как известно, строится на группе всех конечных или всех бесконечных цепей, что дает две различные теории гомологии и, соответственно, когомологии комплекса. Это имеет место и для групп пространства, при определении которых используют бесконечные комплексы, например нервы бесконечных покрытий и т. п. Даваемые ниже определения групп гомологии и когомологии комплекса и пространства основываются на рассмотрении некоторых семейств цепей, взятых относительно пары групп коэффициентов. В результате получаем целую серию групп, в которой группы указанных выше двух теорий занимают крайние места. При некотором соотношении между парами групп коэффициентов имеет место двойственность между группами гомологии и когомологии, обобщающая известные двойственности.

1. Пусть даны локально конечный комплекс K и пара дискретных или компактных групп (X, X') , из которых X' есть подгруппа группы X . p -Мерной цепью комплекса K относительно пары групп коэффициентов (X, X') мы называем функцию c_p , иногда записываемую в виде $\sum_i x^i t_i^p$, которая каждому p -мерному симплексу t_i^p из K приводит в соответствие определенный элемент x^i из группы X , причем предполагается, что почти для всех симплексов t_i^p коэффициенты x^i принадлежат подгруппе X' . Определяя сложение цепей по формуле $c_p + c_p' = \sum_i (x^i + x'^i) t_i^p$, находим, что множество всех таких цепей образует группу, которую обозначаем через $C_p(K; X, X')$.

Группа коцепей $C^p(K; Y, Y')$ комплекса K определяется совершенно так же, как группа цепей $C_p(K; X, X')$, но ниже она рассматривается относительно пары групп коэффициентов (Y, Y') , сопряженной с парой (X, X') ; при этом пары групп (X, X') и (Y, Y') называем сопряженными, если группы X и Y двойственны между собой, $X|Y$, а подгруппы X' и Y' являются аннуляторами одна другой, т. е. X' есть аннулятор подгруппы Y' в X , а Y' есть аннулятор подгруппы X' в Y . Сопряженность между парами групп коэффициентов даст нам возможность ввести топологию в группах $C_p(K; X, X')$ и $C^p(K; Y, Y')$, и притом так, что при компактных группах коэффициентов будем иметь топологизации, позволяющие естественное компактное пополнение рассматриваемых групп, кроме того топологизированные группы цепей и коцепей будут двойственны; при сопряженных парах групп коэффициентов.

С этой целью перемножим группы $C_p(K; X, X')$ и $C^p(K; Y, Y')$, пока все еще рассматриваемые без топологии, считая произведением (c_p, c^p) элемента $c_p = \sum_i x^i t_i^p$ группы $C_p(K; X, X')$ на элемент $c^p = \sum_i y^i t_i^p$ группы

$C^p(K; Y, Y')$ сумму $\sum_i x^i y^i$; эта сумма имеет смысл, ибо из сопряженности пар (X, X') и (Y, Y') и из определения цепей и коцепей относительно пары групп можно вывести, что при любых c_p и c^p почти для всех i имеет место равенство $x^i y^i = 0$. По условию одна из пар (X, X') или (Y, Y') состоит из дискретных групп. Дискретную топологию мы вносим и в ту из групп $C_p(K; X, X')$, $C^p(K; Y, Y')$, у которой парой групп коэффициентов является пара дискретных групп. Тогда другая группа топологизируется при помощи определенного выше произведения следующим образом. Пусть, например, дискретной будет пара (Y, Y') и, следовательно, группа коцепей $C^p(K; Y, Y')$. Возьмем в этой группе конечное число каких-либо коцепей $c_1^p, c_2^p, \dots, c_n^p$ и некоторую окрестность W нуля группы действительных чисел по модулю 1. Окрестностью нуля группы $C_p(K; X, X')$ назовем множество U таких цепей c_p , что $(c_i^p, c_p) \in W$, $i = 1, 2, \dots, n$. Выбирая всевозможным образом конечные подсистемы $(c_1^p, c_2^p, \dots, c_n^p)$ и ядра W , мы получим систему окрестностей нулевой цепи, которая, как это можно проверить, превращает $C_p(K; X, X')$ в топологическую группу $\tilde{C}_p(K; X, X')$. В этой топологии введенное выше перемножение (c_p, c^p) непрерывно; так как оно, кроме того, дистрибутивно и ортогонально, то получаем топологически мономорфное естественное отображение группы $\tilde{C}_p(K; X, X')$ в группу характеров дискретной группы $C^p(K; Y, Y')$. Отсюда заключаем, что группа $\tilde{C}_p(K; X, X')$ имеет компактное пополнение. Группой цепей комплекса K относительно компактной пары групп коэффициентов (X, X') мы в дальнейшем будем называть группу, полученную в результате компактного пополнения группы $\tilde{C}_p(K; X, X')$; обозначать ее мы будем тем же символом $C_p(K; X, X')$, так как в каждом случае будет ясно, имеем мы дело с компактной группой цепей или с исходной не топологизированной группой; в соответствии с этим элементы группы $C_p(K; X, X')$ будут называться цепями комплекса K относительно пары групп (X, X') .

Доказывается, что полученная группа $C_p(K; X, X')$ является группой характеров группы $C^p(K; Y, Y')$, и наоборот. Точно так же, топологизацией описанным выше способом исходной группы коцепей $C^p(K; Y, Y')$ при компактных группах (Y, Y') мы получим группу $\tilde{C}^p(K; Y, Y')$, пополнение которой даст компактную группу коцепей $C^p(K; Y, Y')$ над парой (Y, Y') . Y' здесь имеем двойственность компактной группы коцепей $C^p(K; Y, Y')$ с дискретной группой цепей $C_p(K; X, X')$.

Итак, группы $C_p(K; X, X')$ и $C^p(K; Y, Y')$ построены таким образом, что каждая из них компактна, когда она взята над парой компактных групп коэффициентов, и дискретна, когда она взята над парой дискретных групп коэффициентов, причем одновременно доказано, что при сопряженных парах эти группы двойственны между собой:

$$C_p(K; X, X') | C^p(K; Y, Y').$$

Теперь в группах $C_p(K; X, X')$ и $C^p(K; Y, Y')$ мы вводим граничный и, соответственно, кограничный операторы Δ и ∇ . Определяются эти операторы при помощи известных формул (см., например, (1, 4)); но в случае дискретных групп коэффициентов это делается, как обычно, во всей группе цепей или коцепей, в то время как в случае компактных групп коэффициентов операторы сперва вводятся в группах до пополнения $\tilde{C}_p(K; X, X')$ и $\tilde{C}^p(K; Y, Y')$. При этом показывается, что любую цепь или коцепь, почти все коэффициенты которой принадлежат подгруппе X' и, соответственно, Y' , операторы Δ и, соответственно, ∇ переводят в цепь и коцепь с таким же свойством. В случае компактных

групп коэффициентов операторы Δ и ∇ после этого непрерывным образом распространяются с $\tilde{C}_p(K; X, X')$ и, соответственно, $\tilde{C}^p(K; Y, Y')$ на $C_p(K; X, X')$ и $C^p(K; Y, Y')$. Таким образом получаем цепной комплекс $\{C_p(K; X, X'), \Delta\}$ и коцепной комплекс $\{C^p(K; Y, Y'), \nabla\}$, каждый из которых может состоять как из дискретных, так и из компактных групп; гомоморфизмами этих комплексов будут непрерывные во введенных топологиях гомоморфизмы $\Delta: C_p(K; X, X') \rightarrow C_{p-1}(K; X, X')$ и $\nabla: C^p(K; Y, Y') \rightarrow C^{p+1}(K; Y, Y')$. Надстроив над этими комплексами гомологический и, соответственно, когомологический функторы, мы получим группу гомологии $H_p(K; X, X')$ и группу когомологии $H^p(K; Y, Y')$ бесконечного комплекса K над парой групп коэффициентов. Каждая из этих групп будет дискретной или компактной, смотря по тому, дискретны или компактны группы коэффициентов, относительно которых они взяты. На основе доказанной выше двойственности групп $C_p(K; X, X')$ и $C^p(K; Y, Y')$ и равенства $(\Delta c_p, c^{p-1}) = (c_p, \nabla c^{p-1})$, где $c_p \in C_p(K; X, X')$, $c^{p-1} \in C^{p-1}(K; Y, Y')$, покажем, что в случае, когда пары групп коэффициентов сопряжены, введенные группы гомологии и когомологии двойственны одна другой:

$$H_p(K; X, X') \mid H^p(K; Y, Y').$$

Рассмотрим два частных крайних случая, которые здесь возникают. Если $X' = X$ и, следовательно, $Y' = 0$, то $C_p(K; X, X)$ есть группа бесконечных цепей $C_p(K; X)$, а $C^p(K; Y, 0)$ есть группа конечных коцепей $C^p(K; Y)$; поэтому $H_p(K; X, X)$ есть группа гомологии бесконечных циклов, а $H^p(K; Y, 0)$ — группа когомологии конечных коциклов комплекса K . Если $X' = 0$, то $Y' = Y$, в силу чего $C_p(K; X, 0)$ есть группа конечных цепей над X , а $C^p(K; Y, Y)$ — группа бесконечных коцепей над Y ; стало быть, $H_p(K; X, 0)$ есть группа гомологии конечных циклов, а $H^p(K; Y, Y)$ — группа когомологии бесконечных коциклов. В обоих случаях группы, основанные на конечных цепях или коцепях и взятые над компактной группой коэффициентов, обладают компактной топологией, которая в эти группы вводится при помощи предельного перехода в смысле Чогошвили в прямых спектрах компактных групп ^(3,7).

2. Для построения групп пространства относительно пары групп коэффициентов, мы берем совокупность $\{O_\alpha\}$ всех открытых покрытий O_α топологического пространства R и для каждого покрытия O_α его виеторисиан K_α ; это есть симплициальный комплекс, симплексы которого вершинами имеют точки пространства R , причем данное конечное множество вершин образует симплекс, если оно содержится в одном и том же элементе покрытия O_α . Виеторисиан не является звездно-конечным комплексом, и поэтому для него обычные определения не дают группы гомологии (см. ^(5,6)); по этой же причине для виеторисиана не могут быть определены над парой групп коэффициентов не только гомологические, но и когмологические группы, так как кограница коцепи, почти все коэффициенты которой принадлежат Y' , может иметь бесконечное число коэффициентов из $Y \setminus Y'$. Ввиду этого мы должны дать другое определение групп не звездно-конечного комплекса.

На каждом виеторисиане K_α рассмотрим направленную по возрастанию систему $\{K_{\alpha a}\}$ всех его звездно-конечных подкомплексов $K_{\alpha a}$, т. е. будем считать, что $a < b$, если $K_{\alpha a} \subset K_{\alpha b}$. Это вложение порождает гомоморфизм включения π_{ab}^{α} группы гомологии $H_p(K_{\alpha a}; X, X')$ комплекса $K_{\alpha a}$ относительно пары (X, X') в группу $H_p(K_{\alpha b}; X, X')$ комплекса $K_{\alpha b}$ и гомоморфизм высеечения ρ_{ba}^{α} группы когомологии $H^p(K_{\alpha b}; Y, Y')$ комплекса $K_{\alpha b}$ относительно пары (Y, Y') в группу $H^p(K_{\alpha a}; Y, Y')$ комплекса $K_{\alpha a}$. Эти группы существуют, ибо $K_{\alpha a}$ суть локально конечные комплексы. Указан-

ные гомоморфизмы вместе с соответствующими группами образуют обратный спектр $\{H^p(K_{\alpha\alpha}; Y, Y'), \rho_{\beta\alpha}^\alpha\}$ и прямой спектр $\{H_p(K_{\alpha\alpha}; X, X'), \pi_{\alpha\beta}^\alpha\}$. Предельные группы этих спектров мы принимаем за группы комплекса K_α и обозначаем их через $H^p(K_\alpha; Y, Y')$ и $H_p(K_\alpha; X, X')$; при этом здесь и в дальнейшем предельную группу для обратного спектра компактных групп и прямого спектра дискретных групп мы берем в обычном, классическом смысле (см., например, $(1, 5, 6)$), а предельные группы обратного спектра дискретных групп и прямого спектра компактных групп — в смысле Чогошвили (см. $(2, 7)$). Это обеспечивает, чтобы все полученные предельные группы были компактными, когда группы коэффициентов компактны, и дискретными, когда группы коэффициентов дискретны.

Если $\alpha < \beta$, т. е. O_β вписано в O_α , то виеторисиан K_β есть подкомплекс виеторисиана K_α . Можно показать, что это вложение индицирует естественные гомоморфизмы введенных выше групп: гомоморфизм включения $\sigma_{\beta\alpha}$ группы $H_p(K_\beta; X, X')$ в группу $H_p(K_\alpha; X, X')$ и гомоморфизм высечения $\tau_{\alpha\beta}$ группы $H^p(K_\alpha; Y, Y')$ в группу $H^p(K_\beta; Y, Y')$; эти группы и гомоморфизмы порождают спектры: обратный спектр $\{H_p(K_\alpha; X, X'), \sigma_{\beta\alpha}\}$ и прямой спектр $\{H^p(K_\alpha; Y, Y'), \tau_{\alpha\beta}\}$. Предельные группы этих спектров, взятые в указанном выше смысле, являются, по определению, гомотопической и, соответственно, когомологической группой пространства R относительно пары групп коэффициентов (X, X') и (Y, Y') и обозначаются через $H_p(R; X, X')$ и $H^p(R; Y, Y')$. Заметим, что для получения каждой из этих групп пришлось совершить предельный переход как в обратном, так и в прямом спектре, причем в каждом случае группами коэффициентов могли быть как дискретные, так и компактные группы; соответственно с группами коэффициентов, дискретными или компактными будут и группы $H_p(R; X, X')$ и $H^p(R; Y, Y')$. Заметим далее, что даже в частных случаях $X' = 0$ ($Y' = Y$) и $X' = X$ ($Y' = 0$) полученные группы являются новыми инвариантами пространства.

Доказывается, что если пары групп коэффициентов (X, X') и (Y, Y') суть сопряженные группы, то, независимо от того, какая из этих пар состоит из компактных групп и какая из дискретных, имеем двойственность

$$H_p(R; X, X') | H^p(R; Y, Y').$$

Для построения спектральных групп Александрова — Чеха пространства R над парой групп коэффициентов, мы должны взять такую систему $\{O_\alpha\}$ звездно-конечных открытых покрытий O_α пространства R , что если O_β вписано в O_α , то каждый элемент из O_α содержит не более конечного числа элементов из O_β (такими будут, например, агрегаты в смысле (8)). На нервах покрытий O_α берем группы над парой групп коэффициентов и далее действуем, как обычно.

Тбилисский государственный университет
им. И. В. Сталина

Поступило
24 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. С. Александров, Комбинаторная топология, М.—Л., 1947. ² П. С. Александров, Матем. сборн., 21 (63), № 2, 161 (1947). ³ Н. А. Берикашвили, Сообщ. АН ГрузССР, 16, № 10, 551 (1955). ⁴ S. Eilenberg, S. Mac Lane, Ann. of Math., 43, № 4, 756 (1942). ⁵ S. Eilenberg, N. Steenrod, Foundations of Algebraic Topology, Princeton, 1952. ⁶ С. Лефшец, Алгебраическая топология, ИЛ, 1949. ⁷ Г. С. Чогошвили, Матем. сборн., 28 (70), № 1, 89 (1951). ⁸ Г. С. Чогошвили, Сообщ. АН ГрузССР, 19, № 5, 513 (1957).

А. Л. БРУДНО

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ РЕНТ ЛУРЬЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАНА ОПТИМАЛЬНЫХ ПЕРЕВОЗОК

(Представлено академиком И. Г. Петровским 28 XII 1959)

Постановка задачи. Требуется указать оптимальный способ перевозки продукта от поставщиков с мощностями M_i к потребителям с емкостями A_k при удельной стоимости a_{ik} перевозки от i -го поставщика k -му потребителю, причем

$$\sum M_i = \sum A_k; \quad a_{ik} \geq 0, \quad M_i > 0, \quad A_k > 0 \\ (i = 1, \dots, m; \quad k = 1, \dots, n).$$

В заметке дается точное описание алгоритма метода дифференциальных рент А. Л. Лурье⁽¹⁾ и доказывается, что он приводит к решению задачи после конечного числа итераций (и действий), ограниченного константой, зависящей только от чисел m, n . Алгоритм свободен от всяких ограничений — вырожденных случаев.

Обозначения. Пусть $[a_{ik}]$ — прямоугольная матрица (или пустографка) порядка (m, n) , у которой некоторые элементы обведены кружками. M_i и A_k — заданные мощности и емкости. Равенство $\sum M_i = \sum A_k$ не предполагается, пока это не будет оговорено.

О п р е д е л е н и е 1 (вычеркиваемости). Система кружков вычеркиваема, если кружки можно занумеровать так, чтобы каждый кружок оказался в строке или столбце, не содержащем кружков с большими номерами; такая нумерация называется **вычеркивающей**.

А л г о р и т м А1 (вычеркивания). Выберем (если такой есть) кружок, единственный в своей строке или своем столбце, придадим ему номер 1 и вычеркнем. Из оставшихся снова выберем такой кружок, дадим ему номер 2 и т. д.

Если система кружков вычеркиваема, А1 дает вычеркивающую нумерацию; для невычеркиваемой системы А1 приведет к подматрице, у которой в каждой строке и столбце не менее двух кружков.

Л е м м а 1. Для вычеркиваемости необходимо и достаточно, чтобы на каждой подматрице число кружков не превышало $m_1 + n_1 - 1$, где (m_1, n_1) — порядок подматрицы.

Теорема 1. Пусть матрица f с вычеркиваемой системой кружков разбита на четыре подматрицы $f_1 \div f_4$ (см. рис. 1). Пусть в подматрицах f_1 и f_4 кружков нет. Тогда и после добавления в подматрицу f_4 одного кружка система останется вычеркиваемой.

f_1	f_2
f_3	f_4

Рис. 1

О п р е д е л е н и е 2 (распределения). Матрица $[x_{ik}]$ называется распределением, а ее коэффициенты поставками (мощностей $\{M_i\}$ по емкостям $[A_k]$), если

$$x_{ik} \geq 0; \quad \mu_i \equiv M_i - \sum_k x_{ik} \geq 0; \quad \alpha_k \equiv A_k - \sum_i x_{ik} \geq 0. \quad (1)$$

Числа μ_i и α_k называются остатками мощностей и емкостей, а $\sum \sum x_{ik}$ — суммарной поставкой.

Числа $[x_{ik}]$ называются поставками по системе кружков, если выполняется (1) и $x_{ik} \neq 0$ только если в клетке i, k находится кружок.

Через $i(j)$ и $k(j)$ обозначаются строка и столбец, в которых находится кружок номера j . Положим $x^j \equiv x_{i(j), k(j)}$. Остатки мощностей и емкостей после выполнения первых j поставок обозначим μ_i^j и α_k^j .

Алгоритм А2 (распределение по очереди). Пусть даны мощности, емкости и занумерованная система кружков. Положим

$$\mu_i^0 = M_i, \quad \alpha_k^0 = A_k; \quad x^j = \min(\mu_{i(j)}^{j-1}, \alpha_{k(j)}^{j-1}) \quad (j = 1, 2, \dots).$$

Теорема 2. Алгоритм А2, будучи применен к вычеркивающей нумерации, дает максимальную суммарную поставку (для данной системы кружков).

Теорема 3. Пусть при заданной системе кружков и значений мощностей и емкостей мощность одного фиксированного поставщика увеличена на $\Delta > 0$. Тогда: либо при любом $\Delta > 0$ максимальная суммарная поставка (по системе кружков) от этого возрастет, либо при любом $\Delta > 0$ она останется неизменной.

Благодаря этому можно ввести

Определение 3 (характеристика поставщиков). При заданной системе кружков поставщик и его строка называются избыточными, если при увеличении мощности одного этого поставщика максимальная суммарная поставка не возрастает. Иначе поставщик и его строка называются недостаточными. Кружки, расположенные в избыточных строках (недостаточных), называются избыточными (соответственно недостаточными).

Лемма 2. Для заданной нумерации кружков и двух наборов мощностей

$$\bar{M}_i \text{ и } \tilde{M}_i = \bar{M}_i + \delta e^{i^i}, \text{ где } e^{i^i} = 1 \text{ (0) при } i = i' \text{ (} i \neq i') \text{ (} i = 1, 2, \dots)$$

(i' фиксировано) проведено распределение по А2. $Y \equiv \{j_1, j_2, \dots\}$ суть кружки j , для которых $\tilde{x}^j \neq \bar{x}^j$, расположенные в порядке возрастания номеров. Тогда найдется такое $\Delta > 0$, что при любом $0 < \delta \leq \Delta$ будут выполняться условия: 1) кружки Y одни и те же при всех δ ; 2) $\tilde{x}^j = \bar{x}^j \pm \delta$ для $j = j_x$ при нечетном (четном) x ; 3) $i(j_1) = i'$, если Y не пусто; 4) кружки j_x и j_{x+1} стоят в общем столбце (строке) при нечетном (четном) x ; 5) кружки j_σ и j_x при $\sigma > x + 1$ не могут быть в общей строке или столбце; 6) если строка i' недостаточна (избыточна), то все строки $i(j_1), i(j_2), \dots$ недостаточны (избыточны) и кружков Y нечетное (четное) число.

Теорема 4. Пусть Ξ — вычеркиваемая система кружков, σ — избыточный, а ζ — недостаточный кружки Ξ , лежащие в одном столбце. Тогда максимальная суммарная поставка и характер (избыточность и недостаточность) всех поставщиков для Ξ и для $\Xi - \zeta$ совпадают.

Теорема 5. Пусть Ξ — вычеркиваемая система кружков — пополнена кружком σ , который расположен: 1) в избыточной строке системы Ξ ; 2) в столбце, не содержащем избыточных кружков Ξ . Пусть $y \in \Xi$ и $\Xi + \sigma$ совпадают максимальные суммарные поставки. Тогда $y \in \Xi + \sigma$: 1) недостаточны строки, недостаточные $y \in \Xi$; 2) недостаточна строка кружка σ .

Статические признаки характера поставщиков. Пусть распределение А2 проведено по вычеркивающей нумерации кружков и $\sum M_i = \sum A_k$. Тогда: 1) если $\mu_i > 0$, то строка i избыточна; 2) если $\mu_k > 0$, то кружки столбца k недостаточны; 3) в столбце избыточного кружка все кружки с положительными поставками избыточны.

Теорема 6. Признак 2) с последующим многократным применением признака 3) дает всех недостаточных поставщиков.

Заметим, что аналогичное применение признаков 1) и 3) может и не дать всех избыточных поставщиков.

Метод дифференциальных рент состоит в повторении процесса, один цикл которого мы разобьем на шаги и опишем. Здесь, как и в дальнейшем, $\sum M_i = \sum A_k$.

1'. Первоначальная система кружков образуется в первом цикле. Вводится матрица цен $[a_{ik}^1] \equiv [a_{ik}]$ и в каждом столбце обводится кружком один из минимальных элементов. Полученная система кружков обозначается s^1 .

Перед началом очередного цикла $p > 1$ имеются: система кружков s^{p-1} , характеры поставщиков по s^{p-1} и матрица цен a_{ik}^p , полученные в цикле $p-1$. Очередной цикл $p > 1$ начинается с шага 1°.

1°. Образование новой системы кружков s^p . 1) Найдем элемент $a_{i'k'}^p$, минимальный в своем столбце, лежащий в избыточной строке и столбце, не содержащем избыточных кружков. 2) Удалим из s^{p-1} недостаточные кружки, расположенные в столбцах, содержащих избыточные кружки. Присоединив к оставшимся кружкам кружок (i', k') , получим систему s^p . Если в цикле $p-1$ не был распределен весь продукт, то искомый элемент $a_{i'k'}^p$ существует, а система s^p вычеркивается.

При всех $p = 1, 2, \dots$ последующие шаги выполняются одинаково.

2°. Вычеркивающая нумерация кружков s_p получается при помощи A1.

3°. Распределение проводится по A2 по вычеркивающей нумерации, полученной в 2°. Если весь продукт распределен, то процесс закончен. Иначе переходим к 4°.

4°. Определение характера (избыточности и недостаточности) поставщиков может быть выполнено по определению 3 при помощи 3°. При этом на каждого поставщика уйдет $O(m+n)$ действий. Для некоторых поставщиков выгоднее воспользоваться статическими признаками. Можно воспользоваться признаком Ф. Филлер: если новый кружок системы s^p избыточен (недостаточен), то избыточные (недостаточные) строки по системе s^{p-1} будут избыточными (недостаточными) и по s^p .

5°. Подъем рент. 1) Положим

$$\Delta^p = \min_{k'} (\min_{i'} a_{ik'}^p - \min_i a_{ik}^p),$$

где \min по k' берется по столбцам k , не имеющим избыточных кружков, а \min по i' берется по избыточным строкам i (системы s^p).

2) Ко всем элементам a_{ik}^p , стоящим в недостаточных строках, добавляется Δ^p , остальные элементы не изменяются. Полученные элементы обозначаются a_{ik}^{p+1} . Если в цикле p не был распределен весь продукт, то минимумы в формуле для Δ^p берутся по непустым множествам, и поэтому число $\Delta^p \geq 0$ определено.

Далее переходим к 1° цикла $p+1$.

Если $\sum M_i = \sum A_k$ и до цикла p не был распределен весь продукт, то последовательно доказывается, что: 1) Матрица цен $a_{ik}^{(p)}$ и система кружков s^p определены; система s^p вычеркивается и при $p > 1$ содержит кружок, не входящий в s^{p-1} . 2) При переходе от цикла $p-1$ к циклу $p > 1$ суммарная поставка распределения 3° не убывает; если она сохраняется, то возрастает число недостаточных поставщиков. 3) Алгоритм метода дифференциальных рент приводит к распределению всего продукта в конечное число циклов, ограниченное константой $k(m, n)$, зависящей только от числа поставщиков и потребителей. 4) Кружки системы s_p

приходится только на минимальные элементы столбцов $[a_{ik}^p]$. 5) Полное распределение, доставляемое методом дифференциальных рент, минимизирует затраты на перевозки по ценам $[a_{ik}^1]$.

Теорема 7. Метод дифференциальных рент приводит к распределению всего продукта в конечное число циклов, ограниченное константой, зависящей только от числа поставщиков и потребителей. Полученное при этом распределение обращает в минимум суммарные затраты на перевозку. При очередной итерации система поставок остается вычеркиваемой, а количество распределенного продукта не убывает; если оно сохраняется, то растет число недостаточных поставщиков.

Пример. Найдем оптимальное распределение продукта для цен перевозок, указанных в табл. 1. В решении приняты обозначения: Δ — добавка, s — суммарная доставка, поставки x_{ik} расположены в порядке вычеркивания кружков, значки $+$ ($-$) отмечают избыточные (соответственно недостаточные) строки; цифры, на которые приходятся кружки, выделены полужирным шрифтом.

Таблица 1

		1			2			3			4			5		
$M_i \backslash A_k$		1			1			1			1			1		
		1	1	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2
1		3	1	2+	3	1	2-	3	1	2+	3	1	2-	4	2	3
2		6	1	3+	6	1	3+	6	1	3+	6	1	3+	6	1	3
1		4	0	1-	5	1	2-	5	1	2-	5	1	2-	6	2	3
$\Delta =$				1			0			0			1			
$s =$		2			2			3			3			4		
$x_{11} = 1$		$x_{11} = 1$			$x_{11} = 1$			$x_{22} = 1$			$x_{33} = 1$			$x_{33} = 1$		
$x_{32} = 1$		$x_{33} = 1$			$x_{33} = 1$			$x_{33} = 1$			$x_{11} = 1$			$x_{22} = 1$		
$x_{33} = 0$		$x_{12} = 0$			$x_{12} = 0$			$x_{11} = 1$			$x_{22} = 1$			$x_{13} = 0$		
		$x_{32} = 0$			$x_{22} = 1$			$x_{12} = 0$			$x_{13} = 0$			$x_{23} = 1$		
					$x_{32} = 0$											

Решение примера единственно, затраты на перевозку равны 8.

Институт электронных управляющих машин
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Александров, А. Л. Лурье, Ю. А. Олейник, Автомобильный транспорт, № 6 (1959).

Член-корреспондент АН СССР И. М. ГЕЛЬФАНД и М. Л. ЦЕТЛИН

О КONTИНУАЛЬНЫХ МОДЕЛЯХ УПРАВЛЯЮЩИХ СИСТЕМ

Построению математических моделей управляющих систем, имитирующих функции нервной системы, посвящен ряд работ. Эти работы и возникающая в этой связи теория автоматов (логических сетей) оказались полезными для изучения принципов конструирования и функционирования логических цепей вычислительных машин. Однако лежащая в их основе дискретность по элементам и по времени делают их малоэффективными для описания функционирования сколько-нибудь сложных систем типа биологических. Нам представляется разумным вместо рассмотрения большого количества отдельных элементов со сложной структурой связей между ними рассматривать континуальные модели *. Подобного рода представления были использованы в важной и интересной работе Н. Винера и А. Розенблюта ⁽¹⁾ для описания механизма фибрилляции сердечной мышцы. Такую непрерывную среду мы будем строить феноменологически, рассматривая при этом те или иные «естественные» предположения о ее свойствах. Заметим, что и в физиологическом эксперименте выделение отдельного элемента является трудной и не всегда достаточно осмысленной задачей, так что описание среды не через отдельные элементы, а непосредственно представляется целесообразным. Мы опишем здесь наиболее простую модель со свойствами 1⁰—3⁰. В этом смысле заметка является предварительной, и мы надеемся в дальнейшем построить континуальные модели, лучше приближающиеся к физиологическим прототипам.

Мы будем называть активной тканью среду, обладающую следующими свойствами **.

1⁰. Каждая точка среды способна к возбуждению, которое является мгновенным. В течение времени R после момента возбуждения точка возбуждаться не может. Величина R называется временем рефрактерности.

Назовем фазой $\tau(x, t)$ точки x в момент t время, прошедшее с момента последнего возбуждения этой точки. Например, если точка x была в последний раз возбуждена в момент $t=0$, то $\tau(x, t) = t$. Если $\tau(x, t) < R$, то мы будем говорить, что точка находится в фазе рефрактерности.

2⁰. Возбуждение может распространяться в среде. Скорость $c(x, t)$ распространения возбуждения в точке x в момент t зависит от фазы этой точки $c(x, t) = \varphi[\tau(x, t)]$. Функция $\varphi(\tau)$ определена для всех $\tau \geq R$. Распространение возбуждения невозможно по областям, находящимся в фазе рефрактерности. Итак, состояние каждой точки системы определяется тем, возбуждена она в данный момент или нет, и ее фазой τ .

* В этой заметке мы ограничимся континуальными моделями в простейшем смысле этого слова, а именно в непрерывной среде мы будем понимать близость как геометрическую близость. Вообще же под такой близостью можно понимать близость в «фазовом пространстве». (Например, мы можем понимать расстояние между точками A и B как время, в течение которого сигнал из A приходит в B .)

** Свойства 1⁰, 2⁰ рассмотрены, по существу, уже Винером и Розенблютом в ⁽¹⁾. Эти свойства совместно с 3⁰ удобны не только для рассмотрения явлений в миокарде, но и для построения управляющих систем.

Распространение возбуждения рассматривается как распространение «разрыва» состояния системы, фронт которого перемещается со скоростью c по нормали к «разрыву». Можно было бы рассмотреть и такую модель, в которой фронт возбуждения имеет конечную протяженность. Распространение возбуждения можно при этом сравнить с распространением пламени в горючей среде *.

3°. Точка обладает спонтанной активностью. Это значит, что через время T после последнего возбуждения точка вновь возбуждается спонтанно (если, конечно, она до этого не возбудилась под воздействием соседних). Величина T называется периодом спонтанной активности.

Рассмотрим некоторые примеры процессов, которые могут протекать в такой ткани.

1. Рассмотрим режим работы, называемый кольцевым ритмом. Имеется тонкая нить длины l , замкнутая в кольцо. Предположим, что спонтанная активность отсутствует и скорость распространения возбуждения c постоянна. В качестве начальных условий возьмем распределение фаз $\tau(x, 0)$, указанное на рис. 1 сплошной линией. Таким образом, в начальный момент точка θ_0 возбуждена, а ее соседи справа (участок $\theta_0\theta_0'$) находятся в фазе рефрактерности.

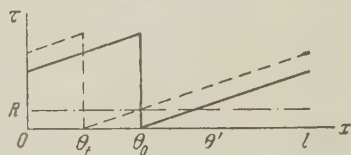


Рис. 1

Поэтому распространение возбуждения будет происходить влево от точки θ_0 , а точки, расположенные правее θ_0 , будут постепенно выходить из фазы рефрактерности (их фазы будут расти). К моменту t распределение фаз $\tau(x, t)$ примет вид, изображенный на рис. 1 пунктиром. Длина отрезка $\theta_0\theta_t$ равна, очевидно, ct . Поскольку начало и конец отрезка отождествлены, возбужденная точка через время $t=l/c$ возвратится в положение θ_0 и распределение фаз совпадет с начальным.

На этом примере видна роль рефрактерности, обеспечивающей возможность одностороннего распространения возбуждения. В этом смысле рефрактерность, дающая возможность точке A действовать на точку B , прием точка B на точку A уже не действует, является противоположной принципу Гюйгенса **. Ниже мы еще вернемся к режимам такого типа.

2. Рассмотрим теперь активную ткань, и пусть T — период ее спонтанной активности. Если все точки ткани возбудились одновременно в момент $t = 0$, то далее они будут одновременно возбуждаться в моменты $t = T, 2T, \dots$ Таким образом, на фазовом графике распределение фаз в начальный момент совпадает с осью абсцисс, а затем подымается вверх со скоростью, равной единице. По достижении момента $t = T$ эта прямая снова падает на ось. Поскольку, однако, фазы $0, T, 2T$ неразличимы, нам удобнее будет изображать фазовое распределение непрерывно подымающимся, а под фазой понимать расстояние соответствующей точки кривой фазового распределения до прямой $t = nT$, $nT \leq \tau(x, t) < (n+1)T$.

Мы будем говорить, что в системе отсутствует взаимодействие, если любая точка ткани возбуждается спонтанно ранее, чем она могла бы возбудиться под воздействием возбужденных соседних точек. В случае отсутствия взаимодействия кривая фазового распределения перемещается вверх параллельно самой себе. Нетрудно убедиться, что взаимодействие будет отсутствовать при всех начальных распределениях, для которых наклон касательной меньше c^{-1} . Для системы большего числа измерений условие отсутствия взаимодействия принимает вид: $\text{grad } \tau(x, t) \leq c^{-1}$, $x = (x^1, x^2, x^3)$ — координаты точки ткани. Мы увидим, что при нарушении этого

* Модель распространения пламени была бы, вероятно, полезна при изучении распространения возбуждения по аксону или мышечному волокну. Модельным могло бы служить уравнение (*) $\partial^2 u / \partial t^2 = A \partial^2 u / \partial x^2 + F(u)$ или системы уравнений такого типа.

** Важной особенностью принципа Гюйгенса является его взаимность.

условия, в том числе при наличии разрывов, через некоторое время снова будет достигнуто распределение фаз, удовлетворяющее этому условию.

Описываемая среда обладает в известном смысле надежностью. В самом деле, если для некоторой совокупности точек среды x^1, \dots, x^n перис-

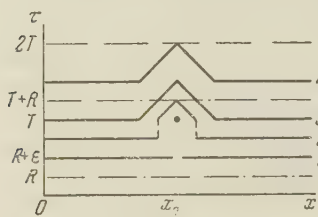


Рис. 2

ды спонтанной активности случайным образом увеличились, то это не приведет к заметному изменению фазового распределения, так как эти точки возбуждаются по запаздыванию. С другой стороны, случайное уменьшение периода спонтанной активности на величину ΔT приведет к изменению фазового распределения лишь в области радиуса $c\Delta T$. В этом отношении рассматриваемая нами активная ткань отличается от дискретных моделей логических сетей, в которых изменение свойств отдель-

ного элемента искажает работу всей сети. Покажем теперь, что такая активная ткань может выполнять функции памяти. Рассмотрим для простоты начальное распределение фаз $\tau(x, 0) = 0$, и пусть в момент $t = R + \varepsilon$ точка x_0 возбуждена. Фазу точки x_0 в момент $t = R + \varepsilon$ мы, как уже условились, будем изображать равной T (кривая 1 рис. 2). На этом же рисунке показаны изменения фазового распределения в различные моменты времени (кривые 2, 3, 4). Нетрудно видеть, что начиная с момента $t = T$ кривая распределения фаз перестает изменяться. Таким образом, возбуждение точки x_0 повлекло за собой сохраняющееся изменение фазового распределения в конусе (характеристическом) с радиусом основания $c(T - R - \varepsilon)$, так что «запомнилось» место возбуждения и его фаза. На рис. 3 показано, как устанавливается фазовое распределение, если при начальном распределении $\tau(x, 0) = 0$ точка x_0 возбуждается последовательно в моменты $t = R + \varepsilon$ и $t = 2R + 2\varepsilon$. Радиус основания характеристического конуса равен при этом $2c(T - R - \varepsilon)$. Этот пример показывает, что каждая точка среды может служить счетчиком числа элементарных возбуждений. Отметим еще, что в этом случае в установившемся режиме в любой момент времени имеются возбужденные точки, взаимодействие же отсутствует*.

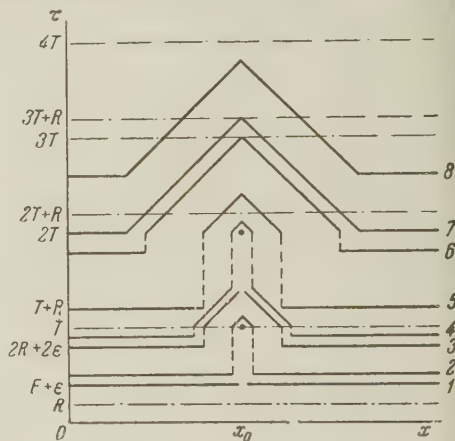


Рис. 3

3. Рассмотрим теперь тонкий отрезок ткани длины l , лишенной спонтанной активности, скорость $c(\tau(x, t))$ распространения возбуждения в которой задана для значений $\tau \geq R$ и монотонно возрастает с ростом τ . Предположим теперь, что точка $x = 0$ периодически возбуждается с пе-

* Можно было бы ввести меру взаимодействия в системе следующим образом. Для точки x , возбуждающейся в момент, лежащий между t и $t + \Delta t$, такой мерой будет являться величина $T - \tau(x, t)$. Мерой взаимодействия для всей системы в момент t можно было бы считать выражение $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{\Sigma} (T - \tau(x, t)) d\sigma$, где Σ — множество точек, возбуж-

дающихся за время от t до $t + \Delta t$. В примере 2 взаимодействие стремится к нулю с ростом t . Впрочем, можно построить примеры (см., например, (1)), где взаимодействие стремится к постоянной величине при $t \rightarrow \infty$. Режимы, в которых взаимодействие стремится к нулю, мы будем называть нормальными, а остальные — особыми. (Особые режимы, возникающие на сердце, было бы естественно назвать фибрилляционными.)

периодом T , и рассмотрим процесс распространения импульсов возбуждения. Обозначим $y_k(x)$, $k = 1, 2, \dots$, время прохождения k -го импульса из точки 0 в точку x . Тогда процесс прохождения импульсов будет описываться последовательностью дифференциальных уравнений $y'_k(x) = c^{-1}(T + y_k - y_{k-1})$ с краевыми условиями $y_k(0) = 0$ и начальными данными $y_0(x) = \varphi(x)$.

Можно показать, что для произвольной функции $\varphi(x)$ имеет место формула $\lim_{k \rightarrow \infty} y_k(x) = xc^{-1}(T)$, т. е. что распространение возбуждения при

периодическом воздействии в пределе происходит с постоянной скоростью. Это рассмотрение указывает и метод экспериментального определения функции $c(\tau)$, которое сводится таким образом к измерению установившегося интервала времени между возбуждением начала и конца нити.

Аналогичным образом можно рассмотреть и процессы распространения возбуждения в кольце. Пусть $\tau(x, 0) = \varphi(x)$ и из точки $x = 0$ в некотором направлении начал распространяться импульс. Пусть далее $z_k(x)$ — время, затрачиваемое k -м импульсом на прохождение из точки 0 в точку x . Тогда процесс будет описываться последовательностью дифференциальных уравнений $z'_k(x) = c^{-1}(z_{k-1}(l) - z_{k-1}(x) + z_k(x))$, $k = 1, 2, \dots$, $z_0(x) - z_0(l) = \varphi(x)$. Можно и в этом случае показать, что для произвольной функции $\varphi(x)$ $\lim_{k \rightarrow \infty} z_k(x) = xl_0l^{-1}$, где t_0 может быть найдено из равенства $t_0 = lc^{-1}(t_0)$ (для $l \geq RC(R)$).

Аналогичные результаты получаются и при изучении циркуляции по кольцу групп импульсов. Дискретные электронные модели этого типа изучены в работе (3).

Мы выражаем благодарность участникам семинара физиологам И. С. Бахлаховскому, В. С. Гурфинкелю, В. Б. Малкину и М. Л. Шику за ценное участие в обсуждении изложенных здесь вопросов.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
13 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ N. Wiener, A. Rosenblueth, Arch. del Inst. de Cardiologia de Mexico, 16, 3—4, 205 (1946). ² И. М. Гельфанд, УМН, 14, 2(86) (1959). ³ А. Ф. Иванов, В. Р. Телеснин, Изв. Высш. учебн. зав., Радиофизика, 2, № 1 (1959).

Ю. М. ГОРЧАКОВ

ПРИМИТИВНО ФАКТОРИЗУЕМЫЕ ГРУППЫ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 15 XII 1959)

Подгруппа \mathcal{A} группы \mathcal{G} называется дополняемой в \mathcal{G} , если в \mathcal{G} существует такая подгруппа \mathcal{B} , что $\mathcal{AB} = \mathcal{G}$ и $\mathcal{A} \cap \mathcal{B} = 1$.

Произвольные группы, в которых дополняемы все подгруппы, как показала Н. В. Баева (Черникова) в работах ^(1,2) (следуя ей, будем называть их в полне факторизуемыми), исчерпываются определенными периодическими подгруппами полных прямых произведений конечных групп порядки которых не делятся на квадрат простого числа, и даже полных прямых произведений специально подобранных групп такого рода (названных в настоящей работе вполне примитивными (см. определения)). Вполне факторизуемые группы Н. В. Черниковой изучены до конца.

Группы с разного рода системами дополняемых подгрупп при разного рода дополнительных условиях изучались С. Н. Черниковым в работе ⁽³⁾, где впервые поставлен общий вопрос об изучении групп с заданными системами дополняемых подгрупп. В настоящей работе такой системой (в основном) является совокупность всех подгрупп простых порядков, принадлежащих заданному множеству π простых чисел; она рассмотрена в связи с предложенным автору С. Н. Черниковым вопросом о строении группы, в которой дополняема каждая p -подгруппа для любого p из π .

1. **О п р е д е л е н и я.** Пусть π — некоторое множество простых чисел. Иногда в качестве π будем употреблять множество π_n первых n простых чисел натурального ряда.

Группу \mathcal{G} будем называть примитивно π -факторизуемой, если в ней дополняемы все циклические подгруппы простых порядков, содержащихся в множестве π , и, в частности, примитивно факторизуемой, если множество π содержит все простые делители порядков элементов группы \mathcal{G} . Если множество π состоит из единственного простого числа p , то группа \mathcal{G} будет называться примитивно p -факторизуемой.

Добавляя к терминам, определенным выше, термин локально, мы тем самым будем отмечать, что любая подгруппа, порожденная конечным числом элементов, факторизуема в смысле выбранного термина.

Группу \mathcal{G} назовем локально вполне факторизуемой, если все ее подгруппы, порожденные конечным числом элементов, вполне факторизуемы.

Эти определения, кроме последнего, не налагают, очевидно, ограничения периодичности на вводимые ими классы групп.

Группа, факторизуемая в том или ином смысле, локально факторизуема в том же смысле. Это вытекает из следующего предложения, содержащегося в работе ⁽³⁾: если подгруппа \mathcal{A} группы \mathcal{G} содержит подгруппу \mathcal{B} , дополнением которой в группе \mathcal{G} является группа \mathcal{M} , то пересечение групп \mathcal{A} и \mathcal{M} дополняет подгруппу \mathcal{B} в группе \mathcal{A} .

Пусть \mathcal{P} — группа простого порядка p . Вполне факторизуемую подгруппу \mathcal{A} голоморфа группы \mathcal{P} назовем вполне p -примитивной, если она содержит группу \mathcal{P} . Если нет необходимости отмечать порядок группы \mathcal{P} , то группу \mathcal{A} будем называть просто вполне примитивной.

Выбор этого термина оправдывает следующее предложение (вытекающее из теоремы 98 книги ⁽⁴⁾) в силу теоремы 1 из работы ⁽²⁾): для того чтобы конечную вполне факторизуемую группу \mathfrak{G} можно было представить транзитивной примитивной группой подстановок, необходимо и достаточно, чтобы она была вполне примитивной.

Группу \mathfrak{G} назовем вполне r -аппроксимируемой, если для любого элемента $P \in \mathfrak{G}$ простого порядка r найдется такой не содержащий этот элемент ее нормальный делитель \mathfrak{M}_P , что фактор-группа $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}_P$ вполне r -примитивна. Если группа \mathfrak{G} вполне r -аппроксимируема для любого r из множества π , то группу \mathfrak{G} назовем вполне π -аппроксимируемой.

В том случае, когда для любого отличного от единицы элемента $P \in \mathfrak{G}$ найдется такой нормальный делитель \mathfrak{M}_P , что элемент P не содержится в группе \mathfrak{M}_P и группа $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}_P$ вполне примитивна, группу \mathfrak{G} назовем вполне аппроксимируемой.

Из теорем 1 и 2 настоящей работы, в силу теоремы 3 из работы ⁽²⁾, вытекает, что в определениях вполне r -аппроксимируемой и вполне аппроксимируемой групп требование: группа $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}_P$ вполне примитивна — можно заменить более слабым требованием ее полной факторизуемости.

Ясно, что любая подгруппа вполне аппроксимируемой (вполне π -аппроксимируемой) группы вполне аппроксимируема (вполне π -аппроксимируема).

Фактор-группа непериодической вполне аппроксимируемой (вполне π -аппроксимируемой) группы не обязана быть вполне аппроксимируемой (вполне π -аппроксимируемой). В этом можно убедиться на примере циклической группы без кручения. Гомоморфный образ периодической вполне аппроксимируемой группы является вполне аппроксимируемым (то же справедливо для вполне π -аппроксимируемых групп).

Т е о р е м а 1. *Бесконечная группа \mathfrak{G} тогда и только тогда вполне аппроксимируема, когда она изоморфна подгруппе полного прямого произведения вполне примитивных групп.*

Периодическая вполне аппроксимируемая группа \mathfrak{G} тогда и только тогда вкладывается в прямое произведение вполне примитивных групп, когда она локально нормальна.

В частности, конечная группа \mathfrak{G} тогда и только тогда вполне аппроксимируема, когда она изоморфна подгруппе прямого произведения конечного числа вполне примитивных групп.

Т е о р е м а 2. *Группа \mathfrak{G} тогда и только тогда вполне π -аппроксимируема, когда она является расширением группы, не содержащей элементов порядка $r \in \pi$, при помощи подгруппы полного прямого произведения вполне r -примитивных групп при $r \in \pi$.*

Т е о р е м а 3. *Бесконечная группа \mathfrak{G} тогда и только тогда примитивно r -факторизуема, когда она является расширением группы, не содержащей элементов порядка r , при помощи подгруппы полного прямого произведения групп, изоморфных группе подстановок r символов.*

В случае конечной группы \mathfrak{G} здесь следует взять конечное прямое произведение.

С л е д с т в и е. *Если бесконечная группа \mathfrak{G} примитивно π -факторизуема, то она является расширением группы, не содержащей элементов порядка $r \in \pi$, при помощи подгруппы полного прямого произведения групп подстановок r символов $r \in \pi$.*

В случае конечной группы \mathfrak{G} здесь следует взять конечное прямое произведение.

Примечание. Будет ли расширение группы \mathfrak{M} , не содержащей элементов порядка $r \in \pi$, при помощи подгруппы \mathfrak{A} полного прямого произведения групп, изоморфных группе подстановок r символов $r \in \pi$, примитивно π -факторизуемо, зависит не только от групп \mathfrak{M} и \mathfrak{A} , но и от способа расширения группы \mathfrak{M} при помощи группы \mathfrak{A} .

В самом деле, ниже дается пример примитивно π_5 -факторизуемой группы \mathfrak{G} , являющейся центральным расширением группы без кручения при помощи подгруппы \mathfrak{P} порядка 52 голоморфа группы порядка 13. Прямое произведение групп \mathfrak{P} и \mathfrak{Z} не является примитивно π_5 -факторизуемым. Необратимость следствия теоремы 3 связана с тем, что в случае неперiodических групп примитивная π -факторизуемость не переносится на фактор-группы (см. пример).

4. Теорема 4. *Периодическая группа \mathfrak{G} тогда и только тогда примитивно π_n -факторизуема, когда она вполне π_n -аппроксимируема.*

Примечание. В формулировке теоремы 4 условие периодичности является существенным, что показывает следующий пример.

Пример. Пусть группа \mathfrak{G} порождается элементами A и B , удовлетворяющими соотношениям: 1) $A^{13} = 1$; 2) $B^{-1}AB = A^5$.

Группа \mathfrak{G} примитивно π_5 -факторизуема, но не вполне π_5 -аппроксимируема. Фактор-группа $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$ группы \mathfrak{G} по ее центру $\mathfrak{Z} = \{B^4\}$ изоморфна подгруппе \mathfrak{P} порядка 52 голоморфа группы порядка 13, и поэтому не является примитивно π_5 -факторизуемой (так как содержит циклическую подгруппу порядка 2^2).

5. Рассмотрим полное прямое произведение групп, изоморфных группам подстановок 3 символов. Из теорем 2 и 4 вытекает, что группа \mathfrak{G} примитивно факторизуема. Но, как показала Н. В. Черникова ⁽²⁾, группа \mathfrak{G} не вполне факторизуема. Отсюда получается, что класс периодических примитивно факторизуемых групп шире класса вполне факторизуемых групп.

Так как такая группа \mathfrak{G} , очевидно, локально вполне факторизуема, то свойство полной факторизуемости не является локальным. Следующее предложение показывает, что свойство примитивной π -факторизуемости, в отличие от свойства полной факторизуемости, локально.

Теорема 5. *Группа \mathfrak{G} тогда и только тогда примитивно π -факторизуема, когда она локально примитивно π -факторизуема.*

6. Теорема 6. *Следующие классы групп совпадают:*

1) *класс периодических примитивно факторизуемых групп;*

2) *класс периодических вполне аппроксимируемых групп;*

3) *класс периодических подгрупп полных прямых произведений вполне примитивных групп;*

4) *класс локально вполне факторизуемых групп;*

5) *класс периодических групп, обладающих инвариантной системой с циклическими факторами и силовскими элементарными абелевыми p -подгруппами.*

Примечание. В силу теоремы С. Н. Черникова о локальной конечности периодической разрешимой группы ⁽⁵⁾ из совпадения классов 1 и 3 вытекает локальная конечность периодических примитивно факторизуемых групп.

Ввиду теоремы С. Н. Черникова ⁽³⁾ о полной факторизуемости локально конечной группы с дополняемыми абелевыми подгруппами отсюда вытекает положительное решение поставленного С. Н. Черниковым в работе ⁽³⁾ (и уже решенного М. И. Каргаполовым ⁽⁶⁾) вопроса о равносильности условий полной факторизуемости группы и условия дополняемости всех ее абелевых подгрупп.

Заметим, что теорема 6 обобщает все результаты Ф. Холла из работы ⁽⁷⁾.

Автор выражает благодарность С. Н. Черникову за руководство настоящей работой.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Баева, ДАН, 92, № 5, 877 (1953). ² Н. В. Черникова, Матем. сборн., 39, 273 (1956). ³ С. Н. Черников, Матем. сборн., 35, № 1, 93 (1954). ⁴ A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, Berlin, 1937. ⁵ С. Н. Черников, Матем. сборн., 13, 317 (1943). ⁶ М. И. Каргаполов, ДАН, 126, № 6, 1164 (1959). ⁷ Ph. Hall, J. London Math. Soc., 12, 201 (1937).

А. Г. КОСТЮЧЕНКО и Б. С. МИТЯГИН

МНОГОМЕРНАЯ ПРОБЛЕМА МОМЕНТОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 28 XII 1959)

В заметке ⁽¹⁾ авторы предложили способ получения интегральных представлений положительно-определенных функционалов на ядерных пространствах. Рассмотренные в ⁽¹⁾ конкретные примеры относились к пространствам функций, заданных на всем k -мерном пространстве R^k или его части. В настоящей заметке мы приводим как следствия общей схемы ⁽¹⁾ (подробно см. ⁽²⁾) ряд результатов о положительно-определенных функционалах над пространствами последовательностей.

Определение 1. Непрерывный линейный функционал T на алгебре Φ с инволюцией $\varphi \rightarrow \varphi^*$ называется положительно-определенным, если $T(\varphi\varphi^*) \geq 0$ для всех $\varphi \in \Phi$.

1. Пусть $\Phi = M(a_{np})$ — счетно-нормированное пространство последовательностей $\varphi = \{\varphi_n, n = 0, 1, \dots\}$ с системой норм

$$|\varphi|_p = \sum_{n=0}^{\infty} |\varphi_n| a_{np}, \quad p = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

где $\{a_{np}\}$ — счетный набор последовательностей положительных чисел, причем выполнены условия: а) $a_{np} \leq a_{n, p+1}$; б) $\sum_{n=0}^{\infty} a_{np}/a_{n, p+1} < \infty$ и в) $a_{n+m, p} \leq a_{n, p+1} a_{m, p+1}$ при всех n, m, p . Умножение в M определяется соотношениями

$$(\varphi\psi)_n = \sum_{l=0}^n \varphi_{n-l} \psi_l, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (2)$$

т. е. M можно рассматривать как алгебру формальных степенных рядов $\{\sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n X^n\}$. Условие в) обеспечивает, очевидно, непрерывность умножения (2) в топологии (1), условие б) — ядерность топологии (1) (см. ⁽³⁾). В алгебре M есть единица $e = \{1, 0, 0, \dots\}$. Инволюция задается как комплексное сопряжение в каждой координате: $(\varphi^*)_n = \overline{\varphi_n}$. Если A — оператор умножения на образующую X , то собственный функционал $g_\lambda: A'g_\lambda = \lambda g_\lambda$, нормированный на единице $g_\lambda(e) = 1$, имеет координаты $g_\lambda = \{\lambda^n, n = 0, 1, \dots\}$, т. е. $g_\lambda(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \varphi_n$.

Теорема 1. Любой положительно-определенный функционал T над M допускает представление

$$T(\varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} g_\lambda(\varphi) d\sigma(\lambda), \quad (3)$$

где $\sigma(\lambda)$ — некоторая положительная мера, сосредоточенная на интервале

$$(-\rho, \rho), \quad \rho = \sup_p \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{a_{np}}, \quad 0 \leq \rho \leq \infty.$$

Определение 2. Последовательность s_n , $n = 0, 1, \dots$ ($s_n > 0$), назовем последовательностью типа K , если

$$\int_0^\infty \frac{\log S(r)}{r^2} dr = \infty, \quad \text{где } S(r) = \sup_{n \geq 0} \frac{r^n}{s_n}. \quad (4)$$

Условие (4) существенно в вопросе о единственности меры σ в представлении (3).

Теорема 2. Мера σ в представлении (3) любого положительно определенного функционала T над M единственна тогда и только тогда, когда все последовательности $\{a_{np}\}$, $p = 1, 2, \dots$, суть последовательности типа K .

Достаточность есть следствие теоремы Карлемана (⁴, ⁵) об определенности проблемы моментов для положительно-определенной последовательности типа K . Необходимость доказывается (от противного) при помощи решения проблемы Ватсона (см., например, (⁶)). Теорема 2 является дискретным аналогом результата Е. Вул (⁶).

Как и пространство M , определяется пространство Φ k -кратных последовательностей (формальных степенных рядов): в формулах а) — в) и (1), (2) индексы n (и m) надо понимать как вектор в R^k с неотрицательными целыми координатами.

Теорема 3. Пусть Φ — пространство k -кратных последовательностей с топологией (1) и умножением (2), причем $a_{np} \leq \prod_{j=1}^k b_{n_j, i, p}$, где $b_{l, i, p}$, $l = 0, 1, \dots$, — последовательности типа K , а для $\{a_{np}\}$ выполнены условия а) — в). Тогда любой положительно-определенный функционал T над Φ допускает представление

$$T(\varphi) = \int_{R_k} g_\lambda(\varphi) d\sigma(\lambda),$$

где $g_\lambda(\varphi) = \sum_0^\infty \varphi_{n_1, \dots, n_k} \lambda_1^{n_1} \dots \lambda_k^{n_k}$ и $\sigma(\lambda)$ — положительная однозначно определенная мера на k -мерном пространстве R^k .

2. Определение 3. Непрерывный оператор B в алгебре Φ назовем U -характерным, если он имеет непрерывный обратный B^{-1} и $B\varphi \cdot \psi^* = \varphi \cdot (B^{-1}\psi)^*$ для любых $\varphi, \psi \in \Phi$.

Очевидно, что $B\varphi \cdot (B\psi)^* = \varphi \cdot \psi^*$, и в гильбертовом пространстве H_T , порожденном любым положительно-определенным функционалом T над Φ , замыкание B есть унитарный оператор.

Пусть при каждом комплексном λ пространство собственных функционалов $\Phi'_\lambda = \{\chi: B'\chi = \lambda\chi\}$ U -характерного оператора B не более, чем одномерно. Пусть $\chi_\lambda(e) = 1$ при каждом λ (или $\chi_\lambda(\delta_n) \rightarrow 1$ на единичной последовательности δ_n — см. (¹)). Тогда можно показать, что:

а) при всех λ $\chi_\lambda(\varphi\psi) = \chi_\lambda(\varphi)\chi_\lambda(\psi)$, т. е. χ_λ суть мультипликативные функционалы; б) при всех λ $\chi_\lambda(\varphi) = \chi_{1/\bar{\lambda}}(\varphi^*)$; в) если $|\lambda| = 1$, то χ_λ — неразложимый положительный функционал.

Приведем теорему Гельфанда — Костюченко для случая унитарных операторов (сразу для системы операторов).

Теорема 4. Пусть Φ — ядерное пространство, (φ, ψ) — непрерывное скалярное произведение на Φ и H — пополнение Φ по этому скалярному произведению. Пусть на Φ существует система непрерывных коммутирующих операторов B_l , $l = 1, 2, \dots, k$, имеющих непрерывные обратные B_l^{-1} , причем $(B_l\varphi, \psi) = (\varphi, B_l^{-1}\psi)$ для всех $\varphi, \psi \in \Phi$.

Тогда система общих собственных функционалов χ_λ , $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_k)$, $B_l \chi_\lambda = \lambda_l \chi_\lambda$, при $|\lambda_l| = 1$, $l = 1, 2, \dots, k$, полна в том смысле, что

$$(\varphi, \psi) = \sum_{\nu} \int_{S_k} \chi_{\lambda}^{\nu}(\varphi) \overline{\chi_{\lambda}^{\nu}(\psi)} d\sigma^{\nu}(\lambda),$$

где σ^{ν} — положительные меры на k -мерном торе S^k .

Если существует не более одного общего собственного функционала χ_λ при каждом λ , $|\lambda_l| = 1$, то

$$(\varphi, \psi) = \int_{S^k} \chi_{\lambda}(\varphi) \overline{\chi_{\lambda}(\psi)} d\sigma(\lambda),$$

причем мера σ в этом представлении единственна.

Случай, рассмотренный в теореме 4, сравнительно прост: унитарные операторы ограничены в H , и из их коммутирования на Φ следует коммутирование их спектральных семейств $E_{\vartheta_l}^l$, $l = 1, \dots, k$, $\vartheta_l = \arg \lambda_l$.

Общая схема работы ⁽¹⁾ и теорема 4 позволяют получить теорему 5.

Теорема 5. Пусть Φ — алгебра k -кратных последовательностей $\{\varphi_n, n = (n_1, \dots, n_k), n_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\}$ с умножением $(\varphi\psi)_n = \sum_{i+j=n} \varphi_i \psi_j$ и инволюцией $(\varphi^*)_n = \overline{\varphi_{-n}}$, с какой-либо ядерной топологией, в которой умножение непрерывно; пусть Φ содержит все финитные последовательности. Тогда любой положительно-определенный функционал T над Φ имеет представление

$$T(\varphi) = \int_{S^k} \sum_{n \rightarrow \infty} \varphi_n e^{i(n, \vartheta)} d\sigma(\vartheta), \quad (n, \vartheta) = \sum_{l=1}^k n_l \vartheta_l,$$

где σ — однозначно определенная положительная мера на k -мерном торе S^k .

3. Хорошо известно (см., например, ⁽⁴⁾), что всякая однократная последовательность T_n , $n = 0, 1, \dots$, удовлетворяющая условию

$$\sum_{n=0}^N T_{n+m} \xi_n \overline{\xi_m} \geq 0, \quad (5)$$

где ξ_n , $n = 0, 1, \dots, N$, — любой конечный набор чисел, допускает представление

$$T_n = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^n d\sigma(\lambda) \quad (6)$$

с положительной мерой σ . Карлеманом установлено, что если $|T_n|$ — последовательность типа K , то мера σ в представлении (6) единственна.

Теорема 6. Если для любой положительно-определенной последовательности T_n такой, что $|T_n| \leq t_n$, $n = 0, 1, \dots$, мера в представлении (6) единственна, то $\{t_n\}$ есть последовательность типа K .

Эта теорема показывает, что условие Карлемана необходимо для устойчивости определенности проблемы моментов. Доказывается она так же, как необходимость в теореме 2.

В многомерном случае, т. е. $n = (n_1, \dots, n_k)$, условия (5) недостаточны, вообще говоря ⁽⁷⁾, для того, чтобы нашлась положительная мера σ , дающая представление

$$T_n = \int_{R_k} \lambda_1^{n_1} \dots \lambda_k^{n_k} d\sigma(\lambda). \quad (7)$$

Но при ограничениях на рост последовательности T_n такое представление оказывается возможным; именно, справедлива:

Теорема 7. Пусть T_n , $n = (n_1, \dots, n_k)$, — k -кратная последовательность и а) для нее выполнено условие (5); б) при любом m последовательность индекса n_j , $j = 1, \dots, k$,

$$Z_{n,j} = \sum_{\substack{n_i=0,2m \\ i \neq j}} T_{n_1, \dots, n_k}$$

есть последовательность типа K . Тогда имеет место представление (7), причем мера σ определена однозначно.

При $k=2$ аналогичный результат был получен Девинатцем ⁽⁸⁾.

Отметим некоторые следствия теоремы 7.

Теорема 8. Пусть \sum_{Ω} — прямая сумма прямых (Ω — множество любой мощности) и T_n — функция на целочисленной неотрицательной решетке \mathbb{N} в \sum_{Ω} , положительно-определенная в том смысле, что $\sum T(n+m)\xi(n)\overline{\xi(m)} \geq 0$ для любого элемента $\xi = \{\xi(n)\} \in \sum_{\Omega}$. Пусть для любого конечного множества $G = \{\omega_1, \dots, \omega_p\}$ в Ω p -кратная положительно-определенная последовательность T_p , $n_{\omega} = 0$ при $\omega \notin G$, удовлетворяет условию б) теоремы 7. Тогда имеет место представление

$$T_n = \int_{R^{\Omega}} \prod_{\omega \in \Omega} \lambda_{\omega}^{n_{\omega}} d\sigma(\lambda),$$

где σ — положительная однозначно определенная мера в прямом произведении R^{Ω} прямых.

Эта теорема непосредственно вытекает из теоремы 7 и теоремы А. Н. Колмогорова ⁽⁹⁾ о продолжении меры с цилиндрических множеств.

Теорема 9. В условиях теоремы 7 многочлены $\sum_0^N c_{n_1, \dots, n_k} \lambda_1^{n_1} \dots \lambda_k^{n_k}$ плотны в пространстве L^2_{σ} функций на R^k , квадрат которых суммируем по мере σ , дающей представление (7).

Аналогичное предложение имеет место в условиях теоремы 8.

В заключение мы даем некоторые достаточные условия для разрешимости многомерной операторной проблемы моментов.

Теорема 10. Пусть A_n , $n = (n_1, \dots, n_k)$, — последовательность ограниченных операторов в гильбертовом пространстве H , положительно-определенная в том смысле, что

$$\left(\sum_{n,m=0}^N A_{n+m} \xi_n \overline{\xi_m} h, h \right) \geq 0$$

для любого набора чисел ξ_n , $n_j = 0, 1, \dots, N$, и любого вектора $h \in H$. Пусть последовательность норм $a_n = |A_n|$ удовлетворяет условию б) теоремы 7. Тогда существует такая операторная положительная мера $E(\lambda)$ на R^k , что

$$A_n = \int_{R^k} \lambda_1^{n_1} \dots \lambda_k^{n_k} dE(\lambda),$$

причем мера $E(\lambda)$, дающая это представление, единственна.

Можно (аналогично теореме 8) дать решение бесконечномерной операторной проблемы моментов. Одномерная операторная проблема моментов в несколько иной постановке рассмотрена в ⁽¹⁰⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Костюченко, Б. С. Митягин, ДАН, 131, № 1 (1960). ² А. Г. Костюченко, Б. С. Митягин, Тр. Моск. матем. общ., 9 (1960). ³ A. Grothendieck, Mem. Am. Math. Soc., 16 (1955). ⁴ J. A. Shohat, J. D. Tamarkin, The Problem of Moments, N. Y. 1943. ⁵ С. Мандельброт, Примакающие ряды..., ИЛ, 1955. ⁶ Е. Вул, ДАН, 129, № 4, 722 (1959). ⁷ Р. Б. Захарина, Диссертация, МГУ, 1953. ДАН 124:4 (1959). ⁸ H. Devinatz, Duke Math. J., 24, 481 (1957). ⁹ А. Н. Колмогоров, Основные понятия теории вероятностей, М.—Л., 1936. ¹⁰ М. Г. Крейн, М. А. Красносельский, УМН, 2, № 1, 60 (1947).

А. А. НУДЕЛЬМАН

О ПРЕДЕЛЬНЫХ ВЕЛИЧИНАХ ИНТЕГРАЛОВ $\int_a^{\xi \pm 0} \Omega(t) d\sigma(t)$
ПРИ УСЛОВИЯХ А. А. МАРКОВА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 22 XII 1959)

В этой заметке мы в основном придерживаемся терминологии и обозначений, принятых в (1).

1. Если точка $S \equiv (s_0, s_1, \dots, s_n)$ принадлежит конусу K ((1), стр. 26), то существуют представления (1)

$$s_k = \int_a^b u_k(t) d\sigma(t) \quad (k = 0, 1, \dots, n; d\sigma(t) \geq 0). \quad (1)$$

При известных ограничениях ((1); (3), стр. 146) наибольшее (соответственно наименьшее) значение интеграла

$$I^+ = \int_a^{\xi+0} \Omega(t) d\sigma(t) \quad \left(\text{соответственно } I^- = \int_a^{\xi-0} \Omega(t) d\sigma(t) \right)$$

($a < \xi < b$) при условиях (1), где S — внутренняя точка K , достигается при $\sigma(t)$, задающей каноническое представление последовательности $\{s_k\}_0^n$ с массой в точке ξ .

В настоящей заметке изучается поведение канонических представлений индекса $n+2$ при изменении моментов $\{s_k\}_0^n$ и решается вопрос о предельных величинах интегралов I^+ и I^- при условии (1), в котором точка S уже не фиксирована, а меняется в некотором параллелепипеде, расположенном внутри K . Такая постановка вопроса может оказаться полезной для приближенного вычисления интегралов I^+ и I^- , когда известны лишь приближенные (с избытком и с недостатком) значения моментов (1) функции $\sigma(t)$.

Заметим, что ограничения, налагаемые в дальнейшем на функции $\{u_k(t)\}_0^n$, давно выполняются для тех систем функций, у которых все миноры матрицы $\|u_k(t_j)\|_{k,j=0}^n$ положительны при $a \leq t_0 < t_1 < \dots < t_n \leq b$. Таким свойством обладают, в частности, системы функций $\{t^{\alpha_k}\}_0^n, \left\{ \frac{1}{t + \alpha_k} \right\}_0^n$ ($0 \leq \alpha_0 < \alpha_1 < \dots < \alpha_n; 0 < a \leq t \leq b$), $\{e^{\alpha_k t}\}_0^n$ ($\alpha_0 < \alpha_1 < \dots < \alpha_n; a \leq t \leq b$).

Полученные результаты представляют собою развитие некоторых идей П. Л. Чебышева и А. А. Маркова ((2), стр. 307 и 373; (3), стр. 76 и 146), на которые до сих пор, по-видимому, не обращали внимания.

2. В дальнейшем название «канонические представления» применяется только к представлениям индекса $n+2$. Расположение точек роста ξ_j канонического представления последовательности $\{s_k\}_0^n$ (определяющей внутреннюю точку K) с массой в заданной точке $\xi \in (a, b)$ зависит от по-

ложения ξ относительно ξ_j и $\bar{\xi}_j$ — точек роста соответственно нижнего и верхнего главных представлений:

при $n = 2\nu - 1$

а) если $\xi_\mu < \xi < \bar{\xi}_\mu$, то $\xi_0 = a$ и $\xi_j < \xi_j < \bar{\xi}_j$ ($j = 1, 2, \dots, \nu$);

б) если $\bar{\xi}_{\mu-1} < \xi < \xi_\mu$, то $\bar{\xi}_{j-1} < \xi_j < \bar{\xi}_j$ ($j = 1, 2, \dots, \nu$) и $\xi_{\nu+1} = b$;

при $n = 2\nu$

а) если $\xi_{\mu-1} < \xi < \bar{\xi}_\mu$, то $\xi_{j-1} < \xi_j < \bar{\xi}_j$ ($j = 1, 2, \dots, \nu + 1$);

б) если $\bar{\xi}_\mu < \xi < \xi_\mu$, то $\xi_0 = a$, $\bar{\xi}_j < \xi_j < \bar{\xi}_j$ ($j = 1, 2, \dots, \nu$) и $\xi_{\nu+1} = b$.

Условимся представление вида а) называть нижним каноническим (НКП), а вида б) — верхним каноническим (ВКП).

3. Пусть функции $\{u_k(t)\}_0^n$ непрерывны в $[a, b]$ и определитель $\Delta \begin{pmatrix} u_0 & u_1 & \dots & u_n \\ t_0 & t_1 & \dots & t_n \end{pmatrix}$ и все его миноры n -го порядка положительны при $a \leq t_0 < t_1 < \dots < t_n \leq b$.

Приводимая ниже таблица описывает поведение канонических представлений с массой в фиксированной точке $\xi = \xi_\mu$, когда $(-1)^{k+1}s_k$ увеличивается.

		ξ_j		Масса в точке a	Масса в точке b	Масса в точке $\xi = \xi_\mu$
		$j < \mu$	$j > \mu$			
$n = 2\nu - 1$	НКП	убывают	возрастают	убывает	—	возрастает
	ВКП	возрастают	убывают	—	возрастает	убывает
$n = 2\nu$	НКП	возрастают	убывают	—	—	убывает
	ВКП	убывают	возрастают	убывает	убывает	возрастает

Определение. Совокупность точек $S \in K$, для которых заданная точка $\xi \in (a, b)$ является точкой роста нижнего (соответственно верхнего) главного представления, будем обозначать $S(\xi)$ (соответственно $S(\bar{\xi})$). $S(\xi)$ и $S(\bar{\xi})$ будем называть ξ -главными поверхностями.

Учитывая поведение главных представлений при увеличении $(-1)^{k+1}s_k$ (4), легко получить следующие свойства ξ -главных поверхностей.

1) $S(\xi)$ и $S(\bar{\xi})$ состоят из внутренних точек K и не пересекаются.

2) Если при движении точек S вдоль некоторой кривой $(-1)^{k+1}s_k$ ($k = 0, 1, \dots, n$) не уменьшаются, то эта кривая может пересечь только одну из ξ -главных поверхностей и притом только в одной точке.

3) Всякий параллелепипед с ребрами, параллельными осям координат, расположенный внутри K , может иметь общие точки только с одной ξ -главной поверхностью.

Если $A \in K$, $B \in K$ и $(-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1}b_k$ ($k = 0, 1, \dots, n$), то весь параллелепипед

$$(-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1}x_k \leq (-1)^{k+1}b_k \quad (k = 0, 1, \dots, n) \quad (2)$$

принадлежит K (4).

4) Параллелепипед (2) не пересекается с ξ -главными поверхностями тогда и только тогда, когда точка ξ определяет:

при $n = 2\nu - 1$ ВКП в точке A или НКП в точке B ;

при $n = 2\nu$ НКП в точке A или ВКП в точке B .

Рассмотрим подробно случай $n = 2\nu - 1$. Начнем с внутренней точки $\xi \in K$, для которой $\xi = \xi_\mu$ определяет НКП. При увеличении $(-1)^{k+1}s_k$ точки ξ_j удаляются от ξ , оставаясь в интервалах $(\xi_j, \bar{\xi}_j)$, причем ξ_j и $\bar{\xi}_j$ движутся навстречу друг другу (4); масса в точке ξ растет; масса в точке a уменьшается. Это будет происходить до тех пор, пока S не попадет на $S(\xi)$ или $S(\bar{\xi})$ или на границу K .

а) Если S попадает на $S(\xi)$, то ξ_μ совпадает с ξ ; точки ξ_j , расположенные левее ξ , «сталкиваются» с ξ_j , точки ξ_j , расположенные правее ξ , «настигаются» точками ξ_j ; масса в точке a исчезает. При дальнейшем увеличении $(-1)^{k+1}s_k$ представление становится ВКП. Точки ξ_j начинают двигаться к точке ξ ; масса в точке ξ убывает; в точке b появляется и растет масса. Если при этом S приближается к граничной точке K , у которой индекс представления равен n , то точки ξ_j , расположенные левее ξ , «догоняют» ξ_j ; точки ξ_j , расположенные правее ξ , «догоняют» ξ_{j-1} ; масса в точке ξ исчезает.

б) Аналогичная картина получится, если из начального положения S попадает на $S(\bar{\xi})$.

в) Если из начального положения S приближается к граничной точке K , не попадая на ξ -главные поверхности, то ξ_j , $\bar{\xi}_j$ и $\bar{\xi}_j$ сливаются одновременно: масса в точке a исчезает; в этом случае представление граничной точки имеет массу в ξ . Такие граничные точки являются предельными для обеих ξ -главных поверхностей.

4. Предположим теперь, что непрерывные в $[a, b]$ функции $\{u_k(t)\}_0^n$ и $\Omega(t)$ удовлетворяют следующему условию: определитель $\Delta \begin{pmatrix} u_0 & u_1 & \dots & u_m & \Omega \\ t_0 & t_1 & \dots & t_m & t_{m+1} \end{pmatrix}$ и все его миноры $(m+1)$ -го, m -го и $(m-1)$ -го порядков положительны при $a \leq t_0 < t_1 < \dots < t_{m+1} \leq b$ ($m = 0, 1, \dots, n$) (это условие можно ослабить).

Теорема 1. Пусть параллелепипед (2), где $A \in K$ и $B \in K$, не пересекается с ξ -главными поверхностями. Наибольшее (наименьшее) значение интеграла I^+ (соответственно I^-) при условиях

$$(-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1} \int_a^b u_k(t) d\sigma(t) \leq (-1)^{k+1}b_k \quad (k = 0, 1, \dots, n; d\sigma(t) \geq 0), \quad (3)$$

достигается

при $n = 2\nu - 1$ в точке A , если в ней $\bar{\xi}_{\mu-1} < \xi < \xi_\mu$ или

в точке B , если в ней $\xi_\mu < \xi < \bar{\xi}_\mu$;

при $n = 2\nu$ в точке A , если в ней $\bar{\xi}_{\mu-1} < \xi < \bar{\xi}_\mu$ или

в точке B , если в ней $\bar{\xi}_\mu < \xi < \xi_\mu$.

Теорема 2. Пусть параллелепипед (2), где $A \in K$ и $B \in K$, пересекается с $S(\xi)$ или с $S(\bar{\xi})$. Наибольшее (наименьшее) значение интеграла

I^+ (соответственно I^-) при условиях (3) достигается

при $n = 2\nu - 1$ в точке пересечения $S(\bar{\xi})$ с ломаной $A_0 A_1 \dots A_{n+1}$ или
в точке пересечения $S(\bar{\xi})$ с ломаной $B_0 B_1 \dots B_{n+1}$;

при $n = 2\nu$ в точке пересечения $S(\bar{\xi})$ с ломаной $B_0 B_1 \dots B_{n+1}$ или
в точке пересечения $S(\bar{\xi})$ с ломаной $A_0 A_1 \dots A_{n+1}$.

Здесь

$$A_i \equiv (a_0, a_1, \dots, a_{i-1}, b_i, \dots, b_{n-1}, b_n), \quad A_0 \equiv B, \quad A_{n+1} \equiv A,$$

$$B_i \equiv (b_0, b_1, \dots, b_{i-1}, a_i, \dots, a_{n-1}, a_n), \quad B_0 \equiv A, \quad B_{n+1} \equiv B.$$

В заключение заметим, что в случае классической проблемы моментов ($u_k(t) = t^k$) известны (см., например, ⁽¹⁾) эффективные приемы нахождения главных и канонических представлений.

Автор выражает глубокую благодарность М. Г. Крейну за интерес к этой работе.

Одесский инженерно-строительный
институт

Поступило
22 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Г. Крейн, УМН, 6, в. 4 (1951). ² П. Л. Чебышев, Полн. собр. соч., 3, Изд. АН СССР, 1948. ³ А. А. Марков, Избр. тр., М.—Л., 1948. ⁴ А. А. Нудельман, ДАН, 125, № 4 (1959).

Л. Р. РУХАДЗЕ

О ЛОКАЛЬНЫХ ТЕОРЕМАХ ДВОЙСТВЕННОСТИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 26 XII 1959)

1. Локальные группы пространства. Пусть S^n — n -мерное сферическое пространство; A — его произвольное подмножество; x — любая точка множества A ; $\{U_\lambda\}$ — направленное по убыванию множество сферических окрестностей точки x ; $\{F_\alpha\}$ — направленное по возрастанию множество всех компактных подмножеств множества A . Относительные группы гомологии $H^r(F_\alpha, F_\alpha - U_\lambda; C)$ компактных пар множеств $(F_\alpha, F_\alpha - U_\lambda)$ над компактной группой коэффициентов C с гомоморфизмами включения $p_{ab}: H^r(F_a, F_a - U_\lambda; C) \rightarrow H^r(F_b, F_b - U_\lambda; C)$, имеющими место при $a < b$, порождают прямой спектр компактных групп $\{H^r(F_\alpha, F_\alpha - U_\lambda; C), p_{ab}\}$, предельную группу которого в смысле Чогошвили (см. ^(1, 5)) обозначим через $H^r(A, A - U_\lambda; C)$. При этом группа $H^r(F_\alpha, F_\alpha - U_\lambda; C)$ определяется так (ср. ⁽²⁻⁷⁾). Каждому конечному открытому покрытию O_α компакта F_α приводится в соответствие комплекс K_α , так называемый виеторисиан, вершины которого являются точками F_α , причем конечное их подмножество образует симплекс, если это подмножество входит в один и тот же элемент покрытия O_α ; множество таких симплексов, вершины которых принадлежат $F_\alpha - U_\lambda$, образуют подкомплекс L_α комплекса K_α . Рассмотрим направленную по возрастанию систему всех конечных подкомплексов $K_{\alpha\tau}$ комплекса K_α и относительную группу гомологии $H^r(K_{\alpha\tau}, L_{\alpha\tau}; C)$, где $L_{\alpha\tau} = K_{\alpha\tau} \cap L_\alpha$. Предельная группа прямого спектра компактных групп $H^r(K_{\alpha\tau}, L_{\alpha\tau}; C)$ с гомоморфизмами включения, взятая в указанном выше смысле, есть, по определению, группа $H^r(K_\alpha, L_\alpha; C)$. Группы $H^r(K_\alpha, L_\alpha; C)$ и гомоморфизмы, порожденные включениями $(K_\beta, L_\beta) \subset (K_\alpha, L_\alpha)$, имеющими место, когда O_β вписано в O_α , $\alpha < \beta$, образуют обратный спектр, предельная группа которого и есть группа $H^r(F_\alpha, F_\alpha - U_\lambda; C)$. Окрестности U_λ могут быть как сферические, так и любые (в силу конфинальности подсистемы сферических окрестностей в системе всех окрестностей), что обеспечивает инвариантность этого определения и его пригодность для любых хаусдорфовых компактных пространств F_α .

Если $\lambda < \mu$, то включение $(F_\alpha, F_\alpha - U_\lambda) \subset (F_\alpha, F_\alpha - U_\mu)$ порождает гомоморфизм $\varphi_{\lambda\mu}: H^r(F_\alpha, F_\alpha - U_\lambda; C) \rightarrow H^r(F_\alpha, F_\alpha - U_\mu; C)$, который, в свою очередь, порождает гомоморфизм $\Phi_{\lambda\mu}: H^r(A, A - U_\lambda; C) \rightarrow H^r(A, A - U_\mu; C)$ предельных групп соответственных спектров.

Группы $H^r(A, A - U_\lambda; C)$ с определенными только что гомоморфизмами $\Phi_{\lambda\mu}$ образуют прямой спектр компактных групп $\{H^r(A, A - U_\lambda; C), \Phi_{\lambda\mu}\}$, предельная группа которого, взятая все в том же смысле, есть группа гомологии $H^r(A, x; C)$ пространства A в точке x над C .

Пусть теперь $B^s(U_\lambda - F_\alpha; D)$ обозначает группу Бетти открытого множества $U_\lambda - F_\alpha$ над дискретной группой коэффициентов D . Группы $B^s(U_\lambda - F_\alpha; D)$ с гомоморфизмами $q_{ba}: B^s(U_\lambda - F_b; D) \rightarrow B^s(U_\lambda - F_a; D)$, порожденными при $a < b$ включениями $(U_\lambda - F_b) \subset (U_\lambda - F_a)$, образуют обратный спектр дискретных групп $\{B^s(U_\lambda - F_\alpha; D), q_{ba}\}$, предельную группу которого, взятую с дискретной топологией, обозначим через $B^s(U_\lambda - A; D)$.

Если $\lambda < \mu$, то включение $(U_\mu - F_a) \subset (U_\lambda - F_a)$ порождает гомоморфизм $f_{\mu\lambda}: B^s(U_\mu - F_a; D) \rightarrow B^s(U_\lambda - F_a; D)$, а этот последний порождает гомоморфизм $F_{\mu\lambda}: B^s(U_\mu - A; D) \rightarrow B^s(U_\lambda - A; D)$.

Группы $B^s(U_\lambda - A; D)$ с гомоморфизмами $F_{\mu\lambda}$ образуют обратный спектр $\{B^s(U_\lambda - A; D), F_{\mu\lambda}\}$, предельная группа которого с дискретной топологией есть группа $B^s(S^n - A, x; D)$.

2. Произведение групп $H^r(A, x; C)$ и $B^s(S^n - A, x; D)$. Пусть r и s — неотрицательные целые числа такие, что $r + s = n - 1$. z^s — s -мерный цикл области $U_\lambda - F$, где F — компактное подмножество S^n , $z^r = \{z_\alpha^r\}$ — r -мерный цикл множества $F \bmod F - U_\lambda$, т. е. цикл и какого-либо элемента группы $H^r(F, F - U_\lambda; C)$.

Коэффициент зацепления $v(z^s, z_\alpha^r)$ циклов z^s и z_α^r определим как индекс пересечения $I(f^{s+1}, z_\alpha^r)$, где f^{s+1} — цепь множества U_λ такая, что $\Delta f^{s+1} = z^s$. Доказывается, что $v(z^s, z_\alpha^r)$ не зависит от выбора цепи f^{s+1} , а также что для любых α, β имеет место равенство $v(z^s, z_\alpha^r) = v(z^s, z_\beta^r)$. Поэтому этот коэффициент зацепления циклов z^s и z^r мы можем определить как $v(z^s, z^r) = v(z^s, z_\alpha^r)$ для любого α .

Пусть $b_\lambda \in B^s(U_\lambda - F; D)$ и $h_\lambda \in H^r(F, F - U_\lambda; C)$. Произведение этих классов назовем не зависящее от выбора циклов z^s, z^r число

$$b_\lambda \cdot h_\lambda = v(z^s, z^r), \quad \text{где } z^s \in b_\lambda, \quad z^r = \{z_\alpha^r\} \in h_\lambda. \quad (1)$$

Лемма 1. Гомоморфизмы $\varphi_{\lambda\mu}$ и $f_{\mu\lambda}$, $\lambda < \mu$, сопряжены при умножении (1).

Пусть z^s — произвольный цикл из класса гомологии b_μ , $b_\mu \in B^s(U_\mu - F; D)$. По определению гомоморфизма $f_{\mu\lambda}$, класс $f_{\mu\lambda}(b_\mu)$ содержит цикл z^s . Аналогично, если z^r — произвольный цикл из класса гомологии h_λ , $h_\lambda \in H^r(F, F - U_\lambda; C)$, то и $\varphi_{\lambda\mu}(h_\lambda)$ содержит цикл z^r .

По определению произведения групп $B^s(U_\mu - F; D)$ и $H^r(F, F - U_\mu; C)$

$$b_\mu \cdot \varphi_{\lambda\mu}(h_\lambda) = v(z^s, z^r), \quad (2)$$

а по определению произведения групп $B^s(U_\lambda - F; D)$ и $H^r(F, F - U_\lambda; C)$

$$f_{\mu\lambda}(b_\mu) \cdot h_\lambda = v(z^s, z^r). \quad (3)$$

(2) и (3) дают

$$b_\mu \cdot \varphi_{\lambda\mu}(h_\lambda) = f_{\mu\lambda}(b_\mu) \cdot h_\lambda,$$

что требовалось доказать.

Рассмотрим теперь произвольное подмножество A из S^n . Пусть $\{F_a\}$ — направленное множество всех компактных подмножеств множества A ; $b_\lambda = \{b_\lambda^a\}$ — произвольный элемент группы $B^s(U_\lambda - A; D)$; $h_\lambda = \{h_\lambda^a\}$ — произвольный элемент группы $H^r(A, A - U_\lambda, C)$. Доказывается, что введенное выше произведение $b_\lambda^a \cdot h_\lambda^a$ не зависит от выбора индекса a , что дает основание для определения произведения элементов b_λ и h_λ при помощи равенства

$$b_\lambda \cdot h_\lambda = b_\lambda^a \cdot h_\lambda^a \quad \text{для любого } a. \quad (4)$$

Лемма 2. Гомоморфизмы $\Phi_{\lambda\mu}$ и $F_{\mu\lambda}$, $\lambda < \mu$, сопряжены при умножении (4).

В самом деле, по определению умножения (4) имеем $b_\mu \cdot \Phi_{\lambda\mu}(h_\lambda) = b_\mu^a \cdot \varphi_{\lambda\mu}(h_\lambda^a) = f_{\lambda\mu}(b_\mu^a) \cdot h_\lambda^a = F_{\mu\lambda}(b_\mu) \cdot h_\lambda$, что требовалось доказать.

Наконец, определим произведение элементов $b = \{b_\lambda\}$ и $h = \{h_\lambda\}$ групп $B^s(S^n - A, x; D)$ и $H^r(A, x; C)$ посредством равенства

$$b \cdot h = b_\lambda \cdot h_\lambda, \quad (5)$$

где $b_\lambda \in B^s(U_\lambda - A; D)$ и $h_\lambda \in H^r(A, A - U_\lambda; C)$; определение имеет силу, ибо доказывается, что произведение $b \cdot h$ не зависит от выбора индекса λ .

3. Теоремы двойственности. Пусть r и s — неотрицательные целые числа такие, что $r + s = n - 1$, а C и D — двойственные группы, причем C — компактная, а D — дискретная группа.

Теорема 1. Группы $H^r(F, F - U_\lambda; C)$ и $B^s(U_\lambda - F; D)$ двойственны при умножении (1), определенном как коэффициент зацепления циклов, взятых из перемножаемых элементов.

Доказательство. а) Произведение непрерывно. В самом деле, по определению, $b_\lambda \cdot h_\lambda = v(z^s, z_r)$, где $z^s \in b_\lambda \in B^s(U_\lambda - F; D)$, $z_r = \{z'_\alpha\} \in h_\lambda \in H^r(F, F - U_\lambda; C)$. Рассмотрим $\Delta z'_\alpha = x'^{-1}_\alpha$, где x'^{-1}_α — абсолютный цикл множества $F - U_\lambda$, т. е. x'^{-1}_α лежит в $S^n - U_\lambda$. Следовательно, существует цепь X'_α такая, что $\Delta X'_\alpha = x'^{-1}_\alpha$. Рассмотрим цепь $\tilde{z}'_\alpha - X'_\alpha = \tilde{z}'_\alpha$. Ясно, что \tilde{z}'_α есть абсолютный цикл; поэтому $v(z^s, \tilde{z}'_\alpha) = v(z^s, z'_\alpha - X'_\alpha) = v(z^s, z'_\alpha)$. Но $v(z^s, \tilde{z}'_\alpha)$ непрерывно (см. (3), стр. 465), в силу чего и $b_\lambda \cdot h_\lambda$ непрерывно.

б) Если $0 \neq b_\lambda \in B^s(U_\lambda - F; D)$, то существует элемент h_λ группы $H^r(F, F - U_\lambda; C)$ такой, что $b_\lambda \cdot h_\lambda \neq 0$.

Рассмотрим $z^s \in b_\lambda$ и множество $F' = F \cup (S^n - U_\lambda)$. Так как $b_\lambda \neq 0$, то $z^s \neq 0$ в $U_\lambda - F = S^n - F'$, и, следовательно, в силу двойственности Александра — Понтрягина, существует абсолютный цикл $\tilde{z}' = \{\tilde{z}'_\alpha\}$ множества F' , зацепленный с z^s . Рассмотрим часть цикла \tilde{z}'_α , состоящую из тех симплексов, которые имеют хотя одну вершину на множестве $F \cap U_\lambda$. Пусть a — вершина симплекса, лежащая в $F \cap U_\lambda$. Сдвигая остальные вершины по прямым, соединяющим их с точкой a , мы можем добиться того, чтобы все остальные вершины лежали на границе множества $F - U_\lambda$. Таким образом мы получим цикл $z'_\alpha \bmod F - U_\lambda$. Цикл $z' = \{z'_\alpha\}$ есть относительный r -мерный цикл множества $F \bmod F - U_\lambda$. В самом деле; $\tilde{z}'_\alpha \sim z'_\alpha$ в F' , поэтому существует цепь φ^{r+1} такая, что $\Delta \varphi^{r+1} = \tilde{z}'_\alpha - z'_\alpha$. Граница $\Delta \varphi^{r+1}$ состоит из цепи $z'_\alpha - z'_\beta$ и той части цикла $\tilde{z}'_\alpha - z'_\beta$, симплексы которой не пересекаются с $F \cap U_\lambda$. Следовательно, $z'_\alpha \sim z'_\beta \bmod F - U_\lambda$.

Легко доказывается, что построенный нами относительный цикл z' остается зацепленным с z^s . Действительно, пленку f^{s+1} , натянутую на z^s , можно взять в открытом множестве U_λ , где z'_α и \tilde{z}'_α совпадают. Значит, $I(f^{s+1}, z'_\alpha) = I(f^{s+1}, \tilde{z}'_\alpha) \neq 0$. Поэтому для класса h_λ , содержащего цикл $z' = \{z'_\alpha\}$, имеем $b_\lambda \cdot h_\lambda \neq 0$, что требовалось доказать.

в) Если $0 \neq h_\lambda \in H^r(F, F - U_\lambda; C)$, то существует элемент b_λ группы $B^s(U_\lambda - F; D)$ такой, что $b_\lambda \cdot h_\lambda \neq 0$.

Рассмотрим относительный цикл $z' = \{z'_\alpha\} \in h_\lambda$. Так как $h_\lambda \neq 0$, то $z' \neq 0 \bmod F - U_\lambda$. Рассмотрим $\Delta z'_\alpha = x'^{-1}_\alpha$. Граница x'^{-1}_α есть абсолютный цикл множества $F \cap (S^n - U_\lambda)$. В силу этого существует цепь X'_α в $S^n - U_\lambda$ такая, что $\Delta X'_\alpha = x'^{-1}_\alpha$. Рассмотрим $\tilde{z}'_\alpha - X'_\alpha = \tilde{z}'_\alpha$. Ясно, что \tilde{z}'_α есть абсолютный цикл множества F' . Доказывается, что $\tilde{z}' = \{\tilde{z}'_\alpha\}$ есть абсолютный r -мерный цикл множества F' . Так как $z' = \{z'_\alpha\}$ есть относительный цикл, то $z'_\alpha \sim z'_\beta \bmod F - U_\lambda$. Следовательно, существует цепь $c^{r+1}_{\alpha\beta}$ такая, что $\Delta c^{r+1}_{\alpha\beta} = z'_\alpha - z'_\beta + q'_{\alpha\beta}$, где $q'_{\alpha\beta}$ — цепь из $S^n - U_\lambda$. Правая часть нашего равенства есть абсолютный цикл; следовательно, граница правой части равна нулю. Отсюда $-\Delta(z'_\alpha - z'_\beta) = \Delta q'_{\alpha\beta}$ или $-(x'^{-1}_\alpha - x'^{-1}_\beta) = \Delta q'_{\alpha\beta}$, т. е. $-\Delta(X'_\alpha - X'_\beta) = \Delta q'_{\alpha\beta}$. Из последнего равенства заключаем, что $X'_\alpha - X'_\beta + q'_{\alpha\beta}$ есть цикл множества $S^n - U_\lambda$. Пусть A^{r+1} — пленка,

натянутая на $X'_\alpha - X_\beta + q'_{\alpha\beta}$ в $S^n - U_\lambda$. Рассмотрим границу цепи $c_{\alpha\beta}^{r+1} - A^{r+1}$: $\Delta(c_{\alpha\beta}^{r+1} - A^{r+1}) = z'_\alpha - z'_\beta + q'_{\alpha\beta} - X'_\alpha + X'_\beta - q'_{\alpha\beta} = (z'_\alpha - X'_\alpha) - (z'_\beta - X'_\beta) = \tilde{z}'_\alpha - \tilde{z}'_\beta$. Отсюда заключаем, что $\tilde{z}'_\alpha \sim \tilde{z}'_\beta$ в F' . Таким образом мы построили в F' истинный цикл \tilde{z}' . Покажем, что этот цикл гомологичен нулю в F' . Допустим противоположное: пусть в F' существует цепь \tilde{c}'_α такая, что $\Delta\tilde{c}'_\alpha = \tilde{z}'_\alpha$. Рассмотрим цепь c'^α , состоящую из той части цепи \tilde{c}'_α , симплексы которой имеют хотя бы одну вершину в $F \cap U_\lambda$. Тогда $\Delta c'^\alpha = \Delta\tilde{c}'_\alpha - \Delta(\tilde{c}'_\alpha - c'^\alpha) = \tilde{z}'_\alpha - \Delta(\tilde{c}'_\alpha - c'^\alpha) = z'_\alpha + (\tilde{z}'_\alpha - z'_\alpha) - \Delta(\tilde{c}'_\alpha - c'^\alpha)$, т. е. $\Delta c'^\alpha = z'_\alpha \bmod F - U_\lambda$, что противоречит условию $h_\lambda \neq 0$.

Таким образом мы построили в F' абсолютный r -мерный цикл $\tilde{z}' = \{\tilde{z}'_\alpha\}$, не гомологичный нулю в F' . Следовательно, в силу теоремы двойственности Александера — Понтрягина, в $S^n - F' = U_\lambda - F$ существует s -мерный цикл z^s , зацепленный с \tilde{z}' . Пусть $b_\lambda \in B^s(U_\lambda - F; D)$ содержит цикл z^s . Тогда $b_\lambda \cdot h_\lambda \neq 0$, что требовалось доказать. Заметим, что эту двойственность можно доказать и при помощи аксиом Эйленберга — Стиррода и теоремы двойственности Александера — Понтрягина.

Теорема 2. Группы $H^r(A, A - U_\lambda; C)$ и $B^s(U_\lambda - A; D)$ двойственны при умножении (4), определенном как коэффициент зацепления циклов, произвольно взятых из перемножаемых элементов.

Доказательство. В силу теоремы 1, группы $B^s(U_\lambda - F_a; D)$ и $H^r(F_a, F_a - U_\lambda; C)$ двойственны для каждого a , причем произведением элементов $h_\lambda^a \in H^r(F_a, F_a - U_\lambda; C)$ и $b_\lambda^a \in B^s(U_\lambda - F_a; D)$ является коэффициент зацепления $b_\lambda^a \cdot h_\lambda^a = v(z_\lambda^{sa}, z_\lambda^{ra})$, где $z_\lambda^{sa} \in b_\lambda^a$, $z_\lambda^{ra} = \{z_\lambda^{ra}\} \in h_\lambda^a$; кроме того, можно показать, что гомоморфизмы p_{ab}, q_{ba} сопряжены. Следовательно, спектры $\{H^r(F_a, F_a - U_\lambda; C), p_{ab}\}$ и $\{B^s(U_\lambda - F_a; D), q_{ba}\}$ сопряжены. Но мы видели, что $H^r(A, A - U_\lambda; C) = \varinjlim \{H^r(F_a, F_a - U_\lambda; C), p_{ab}\}$, $B^s(U_\lambda - A; D) = \varprojlim \{B^s(U_\lambda - F_a; D), q_{ba}\}$. Поэтому группы $H^r(A, A - U_\lambda; C)$ и $B^s(U_\lambda - A; D)$ двойственны, что требовалось доказать.

Теорема 3. Группы $H^r(A, x; C)$ и $B^s(S^n - A, x; D)$ двойственны при умножении (5), определенном как коэффициент зацепления циклов, взятых из перемножаемых элементов.

Доказательство. В силу теоремы 2, группы $H^r(A, A - U_\lambda; C)$ и $B^s(U_\lambda - A; D)$ двойственны для каждого λ , причем произведением элементов $h_\lambda \in H^r(A, A - U_\lambda; C)$ и $b_\lambda \in B^s(U_\lambda - A; D)$ является коэффициент зацепления $b_\lambda \cdot h_\lambda = b_\lambda^a \cdot h_\lambda^a = v(z_\lambda^{sa}, z_\lambda^{ra})$, где $b_\lambda^a \in b_\lambda$, $h_\lambda^a \in h_\lambda$. Кроме того гомоморфизмы $\Phi_{\lambda\mu}, F_{\mu\lambda}$, в силу леммы 2, сопряжены; следовательно, спектры $\{H^r(A, A - U_\lambda; C), \Phi_{\lambda\mu}\}$ и $\{B^r(U_\lambda - A; D), F_{\mu\lambda}\}$ сопряжены. Так как, по определению,

$$H^r(A, x; C) = \varinjlim \{H^r(A, A - U_\lambda; C), \Phi_{\lambda\mu}\},$$

$$B^s(S^n - A, x; D) = \varprojlim \{B^s(U_\lambda - A; D), F_{\mu\lambda}\},$$

то $H^r(A, x; C)$ и $B^s(S^n - A, x; D)$ двойственны, что требовалось доказать.

Тбилисский государственный университет
им. И. В. Сталина

Поступило
24 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. С. Александров, Матем. сборн., 21, № 2, 161 (1947). ² P. Alexandroff, Ann. of Math., (1) 36, 1 (1935). ³ Н. А. Берикашвили, Тр. Тбилисс. матем. инст., 24, 409 (1957). ⁴ Е. П. Сычева, Локальные инварианты замкнутых множеств, Диссертация, МГУ, 1939. ⁵ Г. С. Чогошвили, Матем. сборн., 28, № 1, 89 (1951). ⁶ J. H. C. Whitehead, Michigan Math. J., (1) 4, 25 (1957). ⁷ R. L. Wilder, Michigan Math. J., (1) 4, 27 (1957).

С. Н. СЛУГИН

ЛИНЕЙНОЕ ПОЛУУПОРЯДОЧЕННОЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ ПРОСТРАНСТВО

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 22 XII 1959)

1. Сходимость в частично упорядоченном пространстве обычно вносится (точной) гранью счетного ограниченного множества ⁽¹⁾ либо банаховой нормой ⁽¹⁻³⁾. Здесь строится пространство с частичным упорядочением, топологией и сохранением обычных связей между соотношениями неравенства и сходимости, кроме требования существования грани у бесконечного ограниченного множества. Наиболее естественным путем построения такого пространства оказывается непосредственное обобщение полуупорядоченного банахова пространства ⁽³⁾. В полученном пространстве строятся методы двусторонней оценки решения нелинейного функционального уравнения. В основном рассматриваются методы при условиях, отличных от известных.

2. Пусть X является линейной структурой ⁽³⁾ и линейным топологическим пространством ⁽⁴⁾ с базисом окрестностей G нуля θ . Окрестности задаем уравновешенными ⁽⁴⁾, т. е. $\lambda G \subset G$ при $|\lambda| \leq 1$.

Определение 1. Назовем окрестность G монотонной, если из соотношений $|x| \leq |y|$, $y \in G$ следует $x \in G$. Если каждая окрестность монотонна, то базис назовем монотонным.

Определение 2. Линейную структуру, являющуюся линейным топологическим пространством с монотонным базисом, назовем линейным полуупорядоченным топологическим пространством (КТ-пространством).

Если топология внесена банаховой нормой, то понятия КТ-пространства и полуупорядоченного банахова пространства совпадают.

Обозначения: $\sup \{x, y\} = x \vee y$, $\inf \{x, y\} = x \wedge y$ ⁽¹⁾. Иногда будем указывать, в каком пространстве берется окрестность, грань и модуль: \mathcal{U}_X и т. п.

Установим связь между КТ- и К-пространством ⁽¹⁾ (являющимся частным случаем линейной структуры).

Определение 3. Подмножество K линейной структуры X , состоящее из некоторых $x > \theta$, назовем открытым положительным, если K с любой парой своих элементов u, v содержит также $u \wedge v$ и $\frac{1}{n}u$ (n — натуральное число).

Теорема 1. Если в К-пространстве X существует открытое положительное подмножество K , то, определив G неравенством $|x| < u \in K$, обратим X в КТ-пространство. При этом из топологической сходимости будет следовать (о)-сходимость ⁽¹⁾. Если из соотношений $x_n > x_{n+1}$, $\inf \{x_n\} = \theta$ следует $x_n < u$ при $n = n(u)$, то из (о)-сходимости следует топологическая сходимость (счетной) последовательности.

Таким образом, при выполнении всех условий теоремы понятия КТ- и К-пространства совпадают. Топология, введенная здесь в К-пространство, вообще отличается от топологии, введенной в ⁽¹⁾.

Теорема 2. В КТ-пространстве: 1) мажорируемые последовательности сходятся; 2) модуль, грань и неравенство непрерывны; 3) проме-

жуточная переменная имеет предел; 4) монотонная переменная сравнима с пределом, т. е., если $x_n \rightarrow x$, $y_n \rightarrow y$, то

- 1) из $|z_n| \leq |x_n|$, $x = 0$ следует $z_n \rightarrow 0$;
- 2) $|x_n| \rightarrow |x|$, $x_n \vee y_n \rightarrow x \vee y$; из $x_n \leq y_n$ следует $x \leq y$;
- 3) из $x_n \leq z_n \leq y_n$, $x = y$ следует $z_n \rightarrow x$;
- 4) из $x > x_{n+1}$ следует $x_n > x$.

Непрерывность x_+ следует из равенства $x_+ = \frac{1}{2}(x + |x|)$ и непрерывности модуля. Непрерывность неравенства устанавливается проще, чем в (3).

Определение 4. Замкнутое линейное множество $Y \subset X$ назовем KT -подпространством пространства X , если грани в X и Y совпадают, т. е. если для $x, y \in Y$ $(x \vee y)_X$ является $(x \vee y)_Y$.

Y само является KT -пространством, монотонность грани следует из того, что $|x|_Y = |x|_X$, $G_Y = G_X \cap Y$. Если X — счетно-полное (4), т. е. условие полноты выполнено для счетных последовательностей, то так же.

Определение 5. KT -пространства X и Z назовем KT -эквивалентными, если между ними установлено взаимно-однозначное соответствие $x = \varphi z$, причем φ и φ^{-1} аддитивны, непрерывны и положительны (1).

Преобразование φ сохраняет грань: $\varphi(x \vee y) = \varphi x \vee \varphi y$. Из KT -эквивалентности следует топологическая эквивалентность (4) X и Z . Если X и Z — K -пространства, то φ — их изоморфизм (1).

3. В KT -пространстве справедлива теорема 4 (5), описывающая метод двусторонних приближений решения уравнения $P(x) = \theta$, при дополнительном условии: процесс

$$x_{n+1} = U(x_n) \equiv x_n - \Gamma^{-1}P(x_n) \quad (1)$$

сходится в заданной топологии к решению.

Если из каких-либо соображений известно, что первоначальное приближение сравнимо с решением x^* уравнения $x = U(x)$, то итерационный алгоритм может быть упрощен и заменен процессом, дающим приближения, улучшающиеся на каждом шагу процесса, сравнимые с решением.

Теорема 3. Пусть U монотонно возрастает (1), $x^* < x_0$ (или $> x_0$). Построим элементы x_k , удовлетворяющие неравенствам $x_n > x_{n+1} \geq x_n \wedge U(x_n)$ (или $x_n < x_{n+1} \leq x_n \vee U(x_n)$). Тогда $x_k > x^*$ (или $x_k < x^*$).

Произвол в выборе x_{n+1} позволяет упростить его природу и этим облегчить процесс.

4. В KT -пространстве сохраняется результат § 2 (6), где строится метод чередующихся верхних и нижних приближений. Такое чередование позволяет сократить в два раза вычисления «вилки» приближений. Требуется дополнительно сходимость итерационного процесса.

Обозначение: \vee означает один из смыслов \leq , \geq .

Теорема 4. Пусть $\underline{x}_0 < \bar{x}_0$, $\Gamma \Delta x \leq P(x + \Delta x) - P(x)$ при $\Delta x > 0$, Γ аддитивен, Γ^{-1} положителен, $\Gamma(\bar{x}_0 - x_0) \geq P(\bar{x}_0) \vee -P(\underline{x}_0)$, процесс (1) сходится к решению x^* уравнения $P(x) = 0$. Определим x_k алгоритмом $x_{n+1} = x_n - \Gamma^{-1}z$, где x_0 — один из $\underline{x}_0, \bar{x}_0$; $\Gamma(x_n - \bar{x}_{n-1}) \vee z_n \vee p(x_n)$ ($n=0, \dots, \infty$), если $x_0 = \underline{x}_0 (= \bar{x}_0)$, то $x_{-1} = \bar{x}_0 (= \underline{x}_0)$. Тогда

$$x_k \vee x^* \vee x_{k+1}. \quad (2)$$

Разумеется, выбираем $z_n \neq \Gamma(x_n - x_{n-1})$.

Условия, накладываемые на первоначальные приближения, можно снять, если заранее известно, что они сравнимы с решением x^* уравнения $x = U(x)$.

Теорема 5. Пусть U монотонно убывает, $x^* \leq x_0$ (или $> x_0$). Построим x_k , удовлетворяющие одной из пар неравенств

$$x_n \wedge U(x_{n+1}) \leq x_{n+2} < x, \quad x_n \vee U(x_{n+1}) \geq x_{n+2} > x_n, \quad x_1 = U(x_0).$$

Тогда справедливо (2).

5. В КТ-пространстве может быть уточнен метод мажорант ((¹), стр. 466) путем построения двусторонней оценки вместо оценки по абстрактной норме.

Пусть Y — КТ-подпространство X , операторы V, W переводят Y в себя, область их определения — Y .

Определение 6. Назовем V, W , соответственно, левой и правой мажорантой, если

$$V(y + \Delta y) - V(y) \leq U(x + \Delta x) - U(x) \leq W(z + \Delta z) - W(z)$$

при $y \leq x \leq z, \Delta y \leq \Delta x \leq \Delta z$.

Пусть Y КТ-эквивалентно пространству \bar{Y} : $\varphi Y = \bar{Y}$. Определим $\bar{V} = \varphi V \varphi^{-1}$, $\bar{W} = \varphi W \varphi^{-1}$. Соответственные элементы обозначим $\bar{y}_n = \varphi y_n$ и т. п.

Теорема 6. Если X счетно-полное; U непрерывен; V, W — левая и правая мажоранты; $y_0 \leq x_0 \leq z_0$; $y_0 - V(y_0) \geq x_0 - U(x_0) \geq z_0 - W(z_0)$; последовательности $\bar{y}_{n+1} = \bar{V}(\bar{y}_n)$, $\bar{z}_{n+1} = \bar{W}(\bar{z}_n)$ ($n = 0, \dots, \infty$) сходятся к \bar{y}^*, \bar{z}^* , то процесс $x_{n+1} = U(x_n)$ сходится к решению x^* со скоростью $y^* - y_n \leq x^* - x_n \leq z^* - z_n$.

Итак, $x_0 - u_0 + y^* \leq x^* \leq x_0 - z_0 + z^*$. Если подсчитано несколько приближений, то, очевидно,

$$y^* + \sup \{x_n - y_n\} \leq x^* \leq z^* + \inf \{x_n - z_n\}.$$

Выбор пространств Y, \bar{Y} может быть, например, осуществлен так же, как в (⁷).

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
22 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Канторович, Б. З. Вулих, А. Г. Пинскер, Функциональный анализ в полуупорядоченных пространствах, 1950. ² М. Г. Крейн, М. А. Рутман, УМН, 3, в. 1(23) (1948). ³ Б. З. Вулих, Введение в функциональный анализ, 1958. ⁴ Л. В. Канторович, Г. П. Акилов, Функциональный анализ в нормированных пространствах, 1959. ⁵ С. Н. Слугин, ДАН, 120, № 3, 472 (1958). ⁶ С. Н. Слугин, Изв. высш. уч. зав., Матем., № 6(7), 244 (1958). ⁷ С. Н. Слугин, ДАН, 127, № 1, 34 (1959).

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

О КОЭФФИЦИЕНТО-УСТОЙЧИВОСТИ РАЗНОСТНЫХ СХЕМ

Рассматривается вопрос об устойчивости решения разностных краевых задач относительно коэффициентов разностных схем (о ко-устойчивости). Показано, что необходимым и достаточным условием ко-устойчивости канонической схемы является ее консервативность.

п. 1. Рассмотрим на отрезке $0 \leq x \leq 1$ класс краевых задач

$$L^{(p, q, f)} u = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{p(x)} \frac{du}{dx} \right] - q(x) u + f(x) = 0, \quad 0 < x < 1, \\ u(0) = \mu_1, \quad u(1) = \mu_2. \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения принадлежат классу Q_0 кусочно-непрерывных функций и удовлетворяют условиям:

$$0 < K_1 \leq p(x) \leq K_2, \quad 0 \leq q(x) \leq K_2, \quad |f(x)| \leq K_2, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — положительные постоянные.

Пусть $s_N = \{x_0 = 0, x_1 = h, \dots, x_i = ih, \dots, x_N = Nh = 1\}$ — равномерная разностная сетка с шагом $h = \frac{1}{N}$, а $L_h^{(p, q, f)} y_i$ — однородная трехточечная разностная схема, соответствующая оператору

$$L_h^{(p, q, f)} y_i = \frac{1}{h^2} [(y_{i+1} - y_i) / B_i^h - (y_i - y_{i-1}) / A_i^h] - D_i^h y_i + F_i^h; \quad (3)$$

$$A_i^h = A^h[\bar{p}_i(s)], \quad B_i^h = B^h[\bar{p}_i(s)], \quad -1 < s < 1, \quad \bar{p}_i(s) = p(x_i + sh);$$

$$D_i^h = D^h[q(x_i + sh)], \quad F_i^h = F^h[f(x_i + sh)], \quad -0,5 < s < 0,5.$$

Функционалы A^h , B^h , D^h и F^h удовлетворяют условиям A_1 , A_2 , A_3 работы (1), т. е. мы рассматриваем тот же исходный класс разностных схем, что и в работе (1). При этом предполагается, что D^h и F^h — линейные функционалы.

п. 2. Если $B_i^h = A_{i+1}^h$, то разностный оператор L_h называется консервативным. Консервативный оператор можно записать в самосопряженной форме

$$L_h y_i = \frac{1}{h^2} \Delta (\nabla y_i / A_i^h) - D_i^h y_i + F_i^h, \quad \text{где } \Delta y_i = y_{i+1} - y_i, \quad \nabla y_i = y_i - y_{i-1}. \quad (3')$$

Заметим, что разностная схема (3) может быть консерватизирована путем умножения на множитель

$$\mu_i = \prod_{s=1}^{i-1} (A_{s+1}^h / B_s^h). \quad (4)$$

В результате получим консервативную, вообще говоря, неоднородную схему.

п. 3. Разностная функция Грина $G_{i,k}$ определяется условиями

$$L_h^{(p,q)} G_{i,k} = -\frac{\delta_{i,k}}{h}, \quad G_{0k} = G_{Nk} = 0, \quad \delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases} \quad (5)$$

Решение краевой задачи

$$L_h^{(p,q)} z_i = -\varphi_i, \quad 0 < i < N, \quad z_0 = 0, \quad z_N = 0 \quad (6)$$

дается формулой

$$z_i = \sum_{k=1}^{N-1} G_{ik} \varphi_k h. \quad (7)$$

Функция Грина G_{ik} удовлетворяет следующему условию «симметрии» $\mu_i G_{ik} = \mu_k G_{ki}$, где μ_i дается формулой (4). Для консервативного оператора $L_h^{(p,q)} B_s^h = A_{s+1}^h$, $\mu_i = 1$, и мы получаем условие симметрии $G_{ik} = G_{ki}$.

Лемма 1. Если коэффициенты $p(x)$, $q(x)$ из класса Q_0 удовлетворяют условиям (2), а $L_h^{(p,q)}$ — исходная разностная схема вида (3), то разностная функция Грина G_{ik} , определяемая условиями (5), и ее первые разностные отношения

$$(G_{i,k+1} - G_{i,k})/h \quad (0 \leq i \leq N, \quad 0 \leq k \leq N-1);$$

$$(G_{i+1,k} - G_{i,k})/h \quad (0 \leq i \leq N-1, \quad 0 \leq k \leq N)$$

ограничены по абсолютной величине постоянной, зависящей только от K_1, K_2 .

п. 4. При решении разностных краевых задач может оказаться, что коэффициенты разностных уравнений по тем или иным причинам определяются неточно. Однако желательно, чтобы при малом искажении коэффициентов решение задачи менялось мало.

Пусть y_i и \tilde{y}_i — решения разностных краевых задач

$$L_h^{(p,q,f)} y_i = 0, \quad 0 < i < N, \quad y_0 = \mu_1, \quad y_N = \mu_2, \quad (8)$$

$$\tilde{L}_h^{(p,q,f)} \tilde{y}_i = 0, \quad \tilde{y}_0 = \mu_1, \quad \tilde{y}_N = \mu_2,$$

$$\tilde{L}_h^{(p,q,f)} \tilde{y}_i = h^{-2} (\Delta y_i | \tilde{B}_i^h - \nabla y_i | \tilde{A}_i^h) - \tilde{D}_i^h y_i + \tilde{F}_i^h. \quad (9)$$

При этом коэффициенты уравнения искажаются либо за счет искажения коэффициентов дифференциального уравнения, либо за счет неточности вычисления функционалов A^h, B^h, D^h и F^h , либо, наконец, в результате обеих указанных причин.

Будем говорить, что разностная схема (3) удовлетворяет принципу ко-устойчивости, если из условий

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N-1} |\tilde{A}_i^h - A_i^h| h = \rho(h), \quad \sum_{i=1}^{N-1} |\tilde{B}_i^h - B_i^h| h = \rho(h), \\ \sum_{i=1}^{N-1} |\tilde{D}_i^h - D_i^h| h = \rho(h), \quad \sum_{i=1}^{N-1} |\tilde{F}_i^h - F_i^h| h = \rho(h), \end{aligned} \quad (10)$$

где $\rho(h) \rightarrow 0$ при $h \rightarrow 0$, следует сходимость решения \tilde{y}_i разностной краевой задачи (9) к решению $u(x)$ задачи (1), т. е.

$$|\tilde{y}_i - u(x_i)| \leq \rho_0(h) \rightarrow 0 \quad \text{при } h \rightarrow 0. \quad (11)$$

Отсюда, в частности, следует, что для ко-устойчивой схемы
 $|y_i - u(x_i)| \leq \rho_1(h), \quad |y_i - \tilde{y}_i| \leq \rho_2(h), \quad \text{где } \rho_1(h), \rho_2(h) \rightarrow 0 \text{ при } h \rightarrow 0$

Если в условиях (10) и (11) заменить

$$\rho(h) = O(h^n), \quad \rho_0(h) = O(h^n), \quad (1)$$

то мы получим принцип ко-устойчивости n -го ранга.

п. 5. Формулируем необходимое условие ко-устойчивости.

Пусть $p(x)$ имеет разрыв в точке $\xi = x_n + \theta h$, $0 \leq \theta \leq 1$, $x_n = n$ так что $p_{\pi} = p(\xi - 0) \neq p_{\pi} = p(\xi + 0)$. Введем функцию $p(x, h)$, совпадающую с $p(x)$ всюду, кроме интервалов (x_n, x_{n+1}) и (x_{n+1}, x_{n+2}) . Тогда для ко-устойчивости схемы $\tilde{L}_h^{(p, q, f)}$ вида (3) необходимо выполнение условия

$$\tilde{B}_n^h \tilde{B}_{n+1}^h \tilde{B}_{n+2}^h / p_{\pi} - \tilde{A}_n^h \tilde{A}_{n+1}^h \tilde{A}_{n+2}^h / p_{\pi} = p(h) \rightarrow 0 \quad \text{при } h \rightarrow 0. \quad (1)$$

Нетрудно заметить, что необходимое условие сходимости в классе равных коэффициентов, полученное ранее в работах (3, 4), является следствием необходимого условия ко-устойчивости (13) (при $p \equiv p$).

п. 6. Лемма 2. Любая консервативная схема $\tilde{L}_h^{(p, q, f)}$ из исходного семейства схем удовлетворяют необходимому условию ко-устойчивости (13).

Лемма 3. Пусть y_i, \tilde{y}_i — решения краевых задач

$$L_h y_i = 0, \quad y_0 = \mu_1, \quad y_N = \mu_2; \quad \tilde{L}_h \tilde{y}_i = 0, \quad \tilde{y}_0 = \mu_1, \quad \tilde{y}_N = \mu_2,$$

где L_h, \tilde{L}_h — консервативные разностные операторы вида (3'), коэффициенты которых удовлетворяют условиям

$$0 < K_1 \leq A_i^h \leq K_2, \quad 0 \leq D_i^h \leq K_2, \quad |F_i^h| \leq K_2. \quad (2)$$

Тогда имеет место неравенство

$$|y_i - \tilde{y}_i| \leq C \left\{ \sum_{k=1}^N |\tilde{A}_k^h - A_k^h| h + \sum_{k=1}^{N-1} |\tilde{D}_k^h - D_k^h| h + \sum_{k=1}^{N-1} |\tilde{F}_k^h - F_k^h| h \right\}, \quad (14)$$

где C — постоянная, зависящая только от K_1 и K_2 .

Аналогичная лемма имеет место для задачи (1).

Выбирая в качестве \tilde{L}_h точную схему $\tilde{L}_h^{(p, q, f)}$ (см. (2)), а в качестве L_h — консервативную схему $\tilde{L}_h^{(p, q, f)}$ из исходного семейства схем и опираясь на лемму 3, нетрудно доказать теорему (ср. с (1)).

Теорема 1. Если консервативная схема $\tilde{L}_h^{(p, q, f)}$ из исходного семейства имеет в некотором классе C_{m_k, m_q, m_f} n -й интегральный порядок точности, то она имеет этот же n -й порядок точности для коэффициентов и класса $C_{n-1}^{(1)*}$, т. е. для $p \in C_{n-1}^{(1)}$, $q \in C_{n-1}^{(1)}$, $f \in C_{n-1}^{(1)}$.

п. 7. Рассмотрим теперь каноническую схему (см. (1))

$$\tilde{L}_h^{(p, q, f)} y_i = h^{-2} [\Delta y_i / B_i - \nabla y_i / A_i] - D_i y_i + F_i, \quad (15)$$

функционалы которой не зависят от h_3 , и потребуем, чтобы она удовлетворяла необходимому условию (13).

Теорема 2. Если каноническая разностная схема (15) из исходного семейства схем удовлетворяет необходимому условию ко-устойчивости (13), то она консервативна, т. е. $B_i = A_{i+1}$ или $B[\phi(s)] = A[\phi(1+s)]$.

* $C_m^{(1)}$ ($0 \leq \gamma \leq 1$) — класс функций, имеющих на отрезке $[0, 1]$ непрерывно производную m -го порядка, удовлетворяющую условию Гельдера порядка γ .

Опираясь на теорему 2 и леммы 2 и 3, можно убедиться в том, что:
Теорема 3. Любая однородная консервативная схема из исходного семейства схем удовлетворяет принципу ко-устойчивости.

В результате приходим к следующей основной теореме

Теорема 4. Необходимым и достаточным условием ко-устойчивости канонической схемы $L_h^{(p, q, f)}$ является ее консервативность.

Теорема 5. Любая консервативная схема $L_h^{(p, q, f)}$ имеет 1-й интегральный порядок точности в классе Q_0^1 *.

п. 8. Потребуем теперь, чтобы разностная схема $L_h^{(p, q, f)}$ удовлетворяла необходимым условиям ко-устойчивости 2-го ранга.

Теорема 6. Существует единственная каноническая схема («наилучшая консервативная схема»), имеющая 2-й интегральный порядок точности в $Q_1^{(1)}$ и удовлетворяющая принципу ко-устойчивости 2-го ранга; эта схема $L_h^{(p, q, f)}$ консервативна и определяется при помощи функционалов

$$A[\psi] = \int_{-1}^0 \psi(s) ds, \quad D[\psi] = F[\psi] = \int_{-0,5}^{0,5} \psi(s) ds. \quad (16)$$

Заметим, что при доказательстве этой теоремы используется, в частности, лемма 1.

п. 9. Заменяя интеграл, определяющий $A[\psi]$ в формуле (16), схемой по какой-нибудь квадратурной формуле, мы получим вместо наилучшей канонической схемы $L_h^{(p)}$ неканоническую схему

$$\tilde{L}_h^{(p)} y_i = \frac{1}{h^2} \Delta (\nabla y_i / \tilde{A}_i^h), \quad \text{где } \tilde{A}_i^h = \tilde{A}^{h_1} [p(x_i + sh)],$$

$$\tilde{A}^{h_1} [\psi(s)] = \sum_{j=1}^J a_j \psi(s_j), \quad s_j = -1 + jh_1, \quad h_1 = 1/J.$$

Теорема 7. Для того чтобы определенная выше неканоническая схема $\tilde{L}_h^{(p)}$ имела второй интегральный порядок точности в классе $Q_1^{(1)}$, необходимо и достаточно, чтобы $h_1/h = O(1)$ при $h \rightarrow 0$ ($N \rightarrow \infty$).

Аналогичная теорема имеет место и для схемы $\tilde{L}_h^{(p, q, f)} y_i = \tilde{L}_h^{(p)} y_i - \tilde{D}_i^h y_i + \tilde{F}_i^h$, функционалы \tilde{D}^{h_1} и \tilde{F}^{h_1} которой вычисляются по аналогии с функционалом \tilde{A}^{h_1} .

п. 10. В работе ⁽¹⁾ мы рассматриваем асимптотическое разложение для решения разностной краевой задачи в случае непрерывных коэффициентов. Если $p(x)$, $q(x)$ и $f(x)$ — функции из класса $Q_2^{(0)}$, а $L_h^{(p, q, f)}$ — наилучшая каноническая схема, то решение задачи (8) можно представить в виде

$$y_i = u(x_i) + h^2 Y(x_i, h) + O(h^4),$$

где $Y(x, h) = O(1)$ и представляет собой функцию, не имеющую предела при $h \rightarrow 0$. Отсюда следует, что в случае разрывных коэффициентов решение разностной краевой задачи (8) не имеет при $h \rightarrow 0$ асимптотики 2-го порядка.

Поступило
31 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 131, № 4 (1960). ² А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 131, № 3 (1960). ³ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 108, № 3 (1956). ⁴ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 122, № 4 (1959).

* Q_m^γ ($0 \leq \gamma \leq 1$) — класс функций, имеющих на $[0, 1]$ m кусочно-непрерывных производных, причем m -я производная удовлетворяет в интервалах ее непрерывности условию Гельдера порядка γ .

М. Ш. ХУЗУРБАЗАР

МУЛЬТИПЛИКАТИВНАЯ ГРУППА ТЕЛА

(Представлено академиком П. С. Александровым 26 XII 1959)

Пусть K — ассоциативное некоммутативное тело, Z — центр тела K . Множество всех ненулевых элементов тела K образует группу по умножению, которую мы будем обозначать через K^* . Если Z^* — множество всех ненулевых элементов из Z , то Z^* является центром группы K^* . Группа K^* до сих пор мало изучена. Хуа ^(1, 2) доказал, что K^* не является (конечно) разрешимой группой и фактор-группа K^*/Z^* не имеет центра. Скотт ⁽³⁾ обобщил это, доказав, что фактор-группа K^*/Z^* не имеет нетривиальных абелевых нормальных делителей.

В настоящей статье эти результаты обобщаются. Имеет место следующая основная теорема:

Теорема 1. Группа K^ не является локально нильпотентной. Более того, каждый локально нильпотентный нормальный делитель группы K^* содержится в центре Z^* . Следовательно, фактор-группа K^*/Z^* не имеет нетривиальных локально нильпотентных нормальных делителей.*

Другими словами, используя терминологию и результаты из работ Б. И. Плоткина ^(4, 5), Z^* является верхним радикалом группы K^* . Группа K^* не является радикальной группой. В частности, K^* не является RN^* -разрешимой группой, т. е. K^* не обладает возрастающим разрешимым нормальным рядом. Действительно, каждый RN^* -разрешимый нормальный делитель группы K^* содержится в центре Z^* .

Итак, можно сказать, что тело K сильно некоммутативно.

Доказательство теоремы основано на следующих четырех леммах. Обозначим $[a, b] = aba^{-1}b^{-1}$ для ненулевых элементов a и b из тела K .

Лемма 1. Пусть x и y — такие элементы из тела K , что $[y, x] = yxy^{-1}x^{-1} = \lambda \neq 1$, где λ перестановочен с каждым из элементов x и y . Пусть Λ — кольцо многочленов от λ с целыми коэффициентами (целые числа берутся из простого поля P тела K). Тогда, если x является алгебраическим над Λ , то λ — корень из единицы. Если, кроме того, y также является алгебраическим над Λ , то характеристика тела K равна нулю.

Доказательство. Пусть r — наименьшая степень уравнения над Λ , которому удовлетворяет элемент x ;

$$f(x) = \alpha_0 + \alpha_1 x + \dots + \alpha_r x^r = 0, \quad \alpha_i \in \Lambda.$$

Используя соотношение $yx = \lambda xy$, получим

$$yf(x)y^{-1} = \alpha_0 + \alpha_1 \lambda x + \dots + \alpha_r \lambda^r x^r = 0.$$

Следовательно,

$$\alpha_1(\lambda - 1) + \alpha_2(\lambda^2 - 1)x + \dots + \alpha_r(\lambda^r - 1)x^{r-1} = 0.$$

Если $\lambda^r \neq 1$, то x удовлетворяет уравнению степени меньше r , что невозможно. Предположим теперь, что элемент y также алгебраичен над Λ и характеристика тела K конечна. Так как λ — корень из единицы, то Λ — конечное поле. Далее, множество T всех конечных сумм вида $\sum a_{ij} x^i y^j$, $a_{ij} \in \Lambda$, является конечным телом и, следовательно, полем. Так как x и $y \in T$, то $yx = xy$, что противоречит исходному предположению $\lambda \neq 1$.

Лемма 2. Пусть x, y, λ, Λ определены как в лемме 1. Определим

$$x_1 = [y, 1 + x], \quad x_{i+1} = [y, x_i], \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

Если $x_n = 1$ для некоторого n , то x является алгебраическим над Λ . Пусть, далее, m — целое число из простого поля P тела K . Определим аналогично для элемента mx

$$(mx)_1 = [y, 1 + mx], \quad (mx)_{i+1} = [y, (mx)_i], \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

Если для каждого целого числа m из P существует индекс N_m такой, что $(mx)_{N_m} = 1$, то характеристика тела K конечна.

Доказательство. Заметим, прежде всего, что, в силу соотношения $yx = \lambda xy$ и перестановочности элемента λ с x и y , получим $yf(x) = f(\lambda x)y$ для произвольной рациональной функции $f(\lambda)$ с целыми коэффициентами. Если $f(x) \neq 0$, то $[y, f(x)] = f(\lambda x)(f(x))^{-1}$. Отсюда

$$x_1 = [y, 1 + x] = (1 + \lambda x)(1 + x)^{-1}, \quad x_2 = [y, x_1] = (1 + \lambda^2 x)(1 + \lambda x)^{-2}(1 + x);$$

вообще,

$$x_n = [y, x_{n-1}] = \prod_{i=0}^{n-1} (1 + \lambda^i x)^{\left[\begin{smallmatrix} n \\ i \end{smallmatrix} \right] \cdot (-1)^{n-i}},$$

где $\left[\begin{smallmatrix} n \\ i \end{smallmatrix} \right] = \frac{n!}{i!(n-i)!}$.

Если теперь $x_n = 1$, то справедливо равенство

$$(\lambda - 1)^n + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_r x^r = 0, \quad a_i \in \Lambda, \quad r = 2^{n-1} - 2,$$

т. е. x алгебраичен над Λ .

Пусть для каждого целого числа m $(mx)_{N_m} = 1$. Тогда mx удовлетворяет многочлену над Λ , именно

$$L_m(t) = (\lambda - 1)^{N_m} + a_1^{(m)} t + a_2^{(m)} t^2 + \dots + a_{r_m}^{(m)} t^{r_m},$$

где

$$a_i^{(m)} \in \Lambda, \quad r_m = 2^{N_m-1} - 2.$$

Пусть q — наименьшая степень многочлена над Λ , которому удовлетворяет элемент x ; $G(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots + b_q x^q = 0$, $b_i \in \Lambda$. Тогда y — наименьшая степень многочлена над Λ , которому удовлетворяет элемент mx ; в качестве такого многочлена можно взять

$$G_m(t) = b_0 m^q + b_1 m^{q-1} t + b_2 m^{q-2} t^2 + \dots + b_q t^q.$$

Применяя теорему деления (см. (6), стр. 30) к многочленам $L_m(t)$ $G_m(t)$, найдем такой многочлен $Q_m(t)$ с коэффициентами из Λ , что

$$b_q^k L_m(t) = Q_m(t) G_m(t), \quad \text{где } k_m = r_m - q + 1.$$

Сравнивая свободные члены, получим $b_q^k m (\lambda - 1)^{N_m} = c_0^{(m)} b_0 m^q$, где $c_0^{(m)}$ — свободный член в $Q_m(t)$. Следовательно, $b_q^k m (\lambda - 1)^{N_m}$ делится на m .

Предположим теперь, что характеристика тела K равна нулю. Пусть λ — первообразный корень l -й степени из единицы; $l = s_1, s_2, \dots, s_h$ — натуральные числа, меньшие l и взаимно простые с l . Для каждого многочлена $f(\lambda)$ от λ с целыми коэффициентами определим норму $\text{Norm } f(\lambda) = \prod_{j=1}^h f(\lambda^{s_j})$. Ясно, что норма обладает мультипликативным свойством и значения ее являются целыми числами.

Так как $(\text{Norm } b_q) \cdot (\text{Norm } (\lambda - 1))$ имеет лишь конечное число простых множителей, то найдется такое простое число m , которое не делит $(\text{Norm } b_q) \cdot (\text{Norm } (\lambda - 1))$. Тогда m не делит $b_q^m (\lambda - 1)^{Nm}$. Это противоречие.

Следующий результат очевиден, но так как он существен, мы его сформулируем в виде леммы.

Лемма 3. В каждой неабелевой нильпотентной группе можно найти такие элементы x, y , что $[y, x] = yxy^{-1}x^{-1} = \lambda \neq 1$, где λ перестановочен с элементами x и y .

Лемма 4. Каждый абелев нормальный делитель группы K^* содержится в центре Z^* .

Это следует из теоремы Картана — Брауэра — Хуа (см. (7), стр. 186).

Доказательство теоремы 1. Пусть H — локально нильпотентный нормальный делитель и $H \not\subseteq Z^*$. Тогда, в силу лемм 3 и 4, в H найдутся такие элементы a, b , что $[a, b] = aba^{-1}b^{-1} = \lambda \neq 1$, где λ перестановочен с элементами a и b . Пусть m — произвольное целое число из простого поля P тела K . Определим $(mb)_1 = [a, 1 + mb]$, $(mb)_{i+1} = [a, (mb)_i]$, $i = 1, 2, 3, \dots$. Ясно, что $(mb)_1 \in H$ и, в силу локальной нильпотентности группы H , элементы a и $(mb)_1$ порождают нильпотентную подгруппу.

Следовательно, $(mb)_{N_m} = 1$ для некоторого N_m . Теперь из леммы 2 следует, что элемент b является алгебраическим над Λ и характеристика тела K конечна. Аналогично доказывается, что элемент a тоже является алгебраическим над Λ . Но тогда из леммы 1 следует, что характеристика тела K равна нулю. Это противоречие.

Замечание. В доказательстве теоремы локальная нильпотентность группы H не совсем по существу, так как используется только то, что каждые два элемента группы H порождают нильпотентную подгруппу. Группы, в которых каждые два элемента порождают нильпотентную подгруппу, Б. И. Плоткин (5) назвал слабо нильпотентными. Однако до сих пор неизвестно, существуют ли слабо нильпотентные, но не локально нильпотентные группы.

Центр Z^* группы K^* обладает еще одним интересным свойством а именно он является первичным нормальным делителем в смысле К. К. Щукина (8). Напомним, что нормальный делитель N группы G , отличный от самой группы, называется первичным нормальным делителем, если из соотношения $[A, B] \subseteq N$, где $[A, B]$ — взаимный коммутант инвариантных в G подгрупп A и B , следует, что хотя бы одна из подгрупп A, B содержится в N . Группа G называется первичной, если ее единичная подгруппа является первичным нормальным делителем в G . В работе (8) доказано, что N является первичным нормальным делителем группы G тогда и только тогда, когда фактор-группа G/N является первичной.

Теорема 2. Z^* является первичным нормальным делителем группы K^* и, следовательно, K^*/Z^* — первичная группа.

Сперва заметим, что, в силу теоремы Картана — Брауэра — Хуа (7), имеет место следующая лемма:

Лемма 5. Если N — нормальный делитель группы K^* и $N \not\subseteq Z^*$, то централизатор подгруппы N в K^* совпадает с Z^* .

Доказательство теоремы 2. Пусть A и B — нормальные делители группы K^* , причем $B \not\subseteq Z^*$. Тогда из $[A, B] \subseteq Z^*$ сразу вытекает, что $[[A, A], B] = 1$, т. е. $[A, A]$ содержится в централизаторе подгруппы B и K^* . В силу леммы 5, $[A, A] \subseteq Z^*$. Ввиду теоремы 1, $A \subseteq Z^*$.

Выражаю глубокую благодарность проф. А. Г. Курошу за руководство работой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. K. Hua, Proc. Nat. Acad. Sci., **35**, № 9 (1949). ² L. K. Hua, Acad. Sinica, Sci. Record, **3**, № 1 (1950). ³ W. R. Scott, Proc. Am. Math. Soc., **8**, № 2 (1957). ⁴ Б. И. Плоткин, Тр. Московск. матем. общ., **6**, 299 (1957). ⁵ Б. И. Плоткин, УМН, **13**, в. 4 (82) (1958). ⁶ O. Zariski, P. Samuel, Comm. Algebra, **1**, Princeton (N. J.), 1958. ⁷ N. Jacobson, Structure of Rings, Am. Math. Soc. Coll. Publ., **37**, 1956. ⁸ К. К. Щукин, Уч. зап. Кишиневск. гос. унив., **39**, 209 (1959).

А. В. ЧЕРНАВСКИЙ

О ДВУКРАТНЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ РАЗБИЕНИЯХ ШАРА

(Представлено академиком П. С. Александровым 25 XII 1959)

1. Эта статья посвящена доказательству в случае $n \leq 3$ следующего предложения:

Т е о р е м а. Во всяком непрерывном разбиении шара Q^n ($n \leq 3$) на пары точек найдется вырождающийся в точку элемент разбиения.

Рассуждения проводятся для случая Q^3 , но применимы и для меньших размерностей, а с небольшими изменениями и для евклидовых пространств E^n , $n \leq 3$. Для $n = 1$ доказательство было дано Харрольдсом ⁽³⁾, для $n = 2$ Робертсом ⁽⁴⁾.

2. Пусть имеется двукратное непрерывное разбиение некоторого пространства. Мы назовем точки, входящие в один элемент разбиения, сопряженными, и точку, сопряженную точке x , обозначим через \bar{x} . Непрерывность разбиения означает, что если точка y достаточно близка к точке x , то сопряженная точка \bar{y} лежит либо вблизи от x , либо вблизи от \bar{x} .

3. Следующая теорема Ньюмена (теорема 2 из ⁽¹⁾) будет использована в форме, которую мы назовем локальным случаем этой теоремы.

Т е о р е м а Н ь ю м е н а. Множество неподвижных точек равномерно непрерывной инволюции связного локально евклидова пространства нигде не плотно или совпадает со всем пространством.

Локальный случай теоремы Ньюмена. Если в локально евклидовом пространстве E задано топологическое отображение f в окрестности O некоторой точки x в это же пространство и если f имеет период 2 на $O \cup f(O)$ и оставляет неподвижной точку x , то в некоторой окрестности B точки x множество неподвижных точек f нигде не плотно или заполняет ее.

Для доказательства возьмем шаровую окрестность H точки x такую, что

$$[H] \cup [f(H)] \subset O \cap f(O).$$

Мы обозначаем через $[M]_x$, $\text{Int}_x(M)$, $\text{fr}_x(M)$, соответственно, замыкание, открытое ядро и границу множества M в X .

За требуемую окрестность точки x достаточно, в силу теоремы Ньюмена, взять $B = H \cup f(H)$, поскольку второе слагаемое есть топологический образ первого, оба открыты, связны, пересечение содержит точку x и не пусто и f непрерывно на $[B]$.

4. Предварительное построение. Пусть Q^3 — шар, расположенный в евклидовом пространстве E^3 с границей S^2 . Предположим, что существует непрерывное разбиение φ шара строго на пары точек. Обозначим замкнутое множество точек x , для которых $d(x, \bar{x}) \geq \frac{1}{n}$

(d — расстояние между точками), через M_n . По предположению, $Q^3 = \bigcup_{n=1}^{\infty} M_n$.

Обозначим теперь Q^3 через P_0 , а сумму открытых ядер M_n в P_0 через H_0 . Так как P_0 полно, по известному свойству Бэра, H_0 всюду плотно на P_0 .

$= P_0 \setminus H_0$ замкнуто и нигде не плотно в P_0 . Кроме того, $P_1 = \bigcup_{n=1}^{\infty} (M_n \cap P_1)$. Положим $H_1 = \bigcup_{n=1}^{\infty} \text{Int}_{P_1}(M_n \cap P_1)$ и $P_2 = P_1 \setminus H_1$. P_2 замкнуто, нигде не плотно на P_1 и $P_2 = \bigcup_{n=1}^{\infty} (M_n \cap P_2)$.

Процесс естественно продолжается по индукции и дает нам строго убывающую последовательность замкнутых множеств P_α и множества H_α . Найдется $\nu < \omega_1$ такое, что P_ν пусто. Значит, Q^3 есть сумма непересекающихся множеств H_α , $0 \leq \alpha < \nu$.

5. Леммы.

Лемма 1. P_1 есть множество точек, в любой окрестности которых содержатся сопряженные пары, а H_0 — множество точек, обладающих окрестностями, которые не содержат сопряженных пар.

Докажем вторую часть леммы. Если x лежит в открытом ядре M_n , то вблизи x нет сопряженных пар. Если же x имеет окрестность без сопряженных пар, то точки, сопряженные точкам из малой окрестности \bar{x} , должны лежать в малой окрестности \bar{x} , и, значит, если $\frac{1}{n} < d(x, \bar{x})$, то x лежит с окрестностью в M_n , т. е. $x \in H_0$.

Лемма 2. Соответствие $x \rightarrow \bar{x}$ есть гомеоморфизм в окрестности x , если $x \in H_0$.

В силу предыдущей леммы, непрерывности разбиения φ и открытости множества H_0 , целая окрестность x переводится этим соответствием в окрестность \bar{x} .

Следствие. Если внутренняя точка шара $x \in H_0$, то и \bar{x} лежит внутри шара и принадлежит к H_0 .

Достаточно применить лемму 2 к шаровой окрестности точки x .

Лемма 3. Если $x \in P_1$, то как угодно близко к x лежат сопряженные пары, принадлежащие к H_0 .

По построению, H_0 всюду плотно на Q^3 . Если бы для всех точек H_0 вблизи x сопряженные точки лежали бы вблизи от \bar{x} , то, по непрерывности φ , вообще все достаточно близкие к x точки имели бы свои сопряженные вблизи \bar{x} , т. е. x лежала бы в H_0 .

6. Основная лемма. Отображение шара на себя, определенное следующим образом:

$$e(x) = x, \quad \text{если } x \in P_1, \quad (1)$$

$$e(x) = \bar{x}, \quad \text{если } x \in H_0, \quad (2)$$

является непрерывной инволюцией шара.

Доказательство распадается на три этапа: сначала доказывается, что отображение непрерывно во внутренних точках шара; затем, что e есть инволюция; наконец, что e непрерывно в точках S^2 .

Доказательство непрерывности e во внутренних точках проводится по индукции для множеств H_α . Его непрерывность в точках H_0 следует из леммы 2. Пусть e непрерывно в точках всех H_α для $\alpha < \beta$ и пусть $x \in H_\beta$. Покажем, что e непрерывно и в точке x .

Окружим x и \bar{x} ε -окрестностями, положив

$$0 < \varepsilon < \min\left(\frac{1}{3} d(x, \bar{x}), \frac{1}{2} d(x, P_{\beta+1} \cup S^2)\right). \quad (3)$$

Тогда

$$[O_\varepsilon(x)] \cap [O_\varepsilon(\bar{x})] = \Lambda, \quad (4)$$

$$[O_\varepsilon(x)] \cap (H_\gamma \cup S^2) = \Lambda \quad \text{для } \gamma > \beta. \quad (5)$$

По непрерывности разбиения φ выберем $\delta_1 > 0$ так, что если $y \in O_{\delta_1}(x)$, то $\bar{y} \in O_\varepsilon(x \cup \bar{x})$. По построению множества H_β , так как $x \in H_\beta$, можно найти $\delta_2 > 0$ такое, что $\bar{y} \in O_\varepsilon(\bar{x})$, если $y \in H_\beta \cap O_{\delta_2}(x)$.

Пусть $0 < \delta < \min(\varepsilon, \delta_1, \delta_2)$. Рассмотрим e в $O_\delta(x)$. Она неподвижна в точках всех H_α для $\alpha > 0$, и, значит, непрерывность ее в точках H_α может нарушиться лишь из-за точек H_0 , сопряженные к которым лежат в $O_\varepsilon(\bar{x})$. Обозначим множество таких точек через Φ . Покажем, что Φ пусто вблизи x . Оно, очевидно, открыто и

$$\text{fr}_{O_\delta} \Phi \subset H_\beta, \quad (7)$$

так как в граничной точке Φ , не лежащей в H_β , нарушилась бы непрерывность e , которую мы предполагаем по индукции всюду, кроме H_0 . Определим на O_δ отображение g , положив

$$g(y) = y, \quad \text{если } y \in \Phi; \quad (8)$$

$$g(y) = e(y), \quad \text{если } y \notin \Phi.$$

Покажем, что g непрерывно на O_δ . Это ясно для точек H_0 в O_δ . Для точек H_α , $0 < \alpha < \beta$, это следует из (6), (8) и непрерывности e в этих точках. Пусть $y \in H_\beta$ и y' — близкая к y точка. Если y' принадлежит к Φ или H_α , $0 < \alpha \leq \beta$, то y' неподвижна, как и y . Если же $y' \in H_0 \setminus \Phi$, то $g(y') = y'$ и $g(y')$ остается вблизи y . Итак, g непрерывно во всех точках O_δ . Имеют место условия локального случая теоремы Ньюмена. По лемме 3, Φ не исчерпывает всех точек H_0 вблизи точки x . Поэтому множество неподвижных точек отображения g не содержит окрестности x и, значит, существует окрестность B , в которой множество неподвижных точек g нигде не плотно. Так как Φ открыто, Φ пусто в B . Следовательно, g совпадает в B с e и e непрерывно в x , как и g . Итак, каково бы ни было α , e непрерывно в точках H_α и, значит, всюду внутри шара.

Покажем теперь, что e есть инволюция. В силу следствия из леммы 2 достаточно показать, что если $x \in H_0 \cap S^2$, то $\bar{x} \in H_0$. Покажем сначала, что $\bar{x} \in S^2$. Если бы $\bar{x} \in Q^3/S^2$, то, по следствию из леммы 2, $\bar{x} \in P_1$. По лемме 3 вблизи от \bar{x} есть сопряженные пары из H_0 . С другой стороны, можно найти в H_0 сопряженную пару y и \bar{y} такую, что y лежит вблизи от x , а \bar{y} вблизи от \bar{x} . Значит, e терпит разрыв в точке \bar{x} , что невозможно во внутренней точке. Итак, \bar{x} лежит на S^2 . Покажем, что $\bar{x} \in H_0$. В силу только что доказанного и леммы 2, соответствие $y \rightarrow \bar{y}$ топологически отображает окрестность $O_\varepsilon(x) \subset H_0$ так, что точки S^2 переходят на S^2 , а внутренние точки во внутренние. Следовательно, $e(O_\varepsilon)$ есть окрестность точки \bar{x} , не имеющая сопряженных пар, если их не имеет O_ε . По лемме 1 $\bar{x} \in H_0$.

Из этого рассуждения вытекает, что e непрерывно в точках H_0 . Осталось показать, что e непрерывно в точках $P_1 \cap S^2$. Пусть $x \in P_1 \cap S^2$. По лемме 3, в любой окрестности x лежат сопряженные пары, принадлежащие H_0 . Если e разрывна в x , то как угодно близко к x лежат точки H_0 , сопряженные к которым находятся вблизи от \bar{x} . Множество Φ таких точек отделено в как угодно малой окрестности x от $H_0 \setminus \Phi$ множеством P_1 . Как угодно близко от x можно взять точку $y \in P_1 \cap (\Phi \cap \text{Int } Q^3)$, и e будет разрывна в y , что невозможно, так как y лежит внутри шара.

7. Доказательство теоремы. Мы показали, что e есть непрерывная инволюция шара. Кроме того, показано, что если $x \in H_0 \cap S^2$, то

и $\bar{x} \in H_0 \cap S^2$. Это позволяет следующим образом распространить e вне Q^3 . Через каждую точку $x \in S^2$ проведем луч $r(x)$ из центра шара, и если $x \in H_0$, то каждой внешней точке этого луча поставим в соответствие равноудаленную от центра точку луча $r(\bar{x})$. Если же $x \in P_1$, то внешние точки луча $r(x)$ оставим неподвижными.

Далее пополним E^3 неподвижной точкой p до сферы S^3 . Ясно, что мы получим непрерывную инволюцию на S^3 . Множество неподвижных точек непрерывной инволюции трехмерной сферы, как показал Смит ((²), стр. 707), гомеоморфно сфере меньшей размерности. Возможны случаи: $-1, 0, 1, 2$. Первый отпадает, так как по крайней мере p неподвижна. Во втором случае — нульмерной сферы, т. е. пары точек, P_1 содержит одну точку, которая не имеет сопряженной, так как x и \bar{x} принадлежат к P_1 или к H_0 одновременно. Это противоречит предположению.

Последние два случая сводятся к предыдущему. В самом деле, пусть K — множество неподвижных точек e в S^3 . Тогда $K \setminus Q^3$ представляет собой семейство лучей, выходящих из точки p и заполняющих ее окрестность с границей, лежащей на S^2 . В первом случае такое семейство заполняет простую дугу, а во втором 2-клетку. Так как K есть сфера, то и P_1 также есть простая дуга или 2-клетка, т. е. либо Q^1 , либо Q^2 . При этом φ индуцирует на P_1 строго двукратное непрерывное разбиение. В таком случае к P_1 применимы рассуждения, проведенные для Q^3 . Повторяя их один или два раза, мы приходим к точке, не имеющей, в противоречие с предположением, сопряженной точки. Доказательство окончено.

Автор выражает искреннюю благодарность проф. Л. В. Келдыш за внимание к этой работе.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
24 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. H. A. New man, Quart. J. Math. Oxford ser., 2, 1 (1931). ² P. A. Smith, Ann. Math., Second ser., 40, № 3, 690 (1939). ³ O. G. Harold, Duke Math. J., 5, 789 (1939). ⁴ J. H. Roberts, Duke Math. J., 6, 256 (1940).

А. С. ШВАРЦ

УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ ЗНАЧЕНИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 21 XII 1959)

Пусть на дифференцируемом многообразии E действует группа G и на E определена дифференцируемая функция J , инвариантная относительно группы G (многообразие E может быть бесконечномерным, т. е. локально банаховым пространством, например, сферой в гильбертовом пространстве). В силу инвариантности функции J относительно группы G можно рассматривать J как функцию на пространстве траекторий E/G и получить более сильные оценки числа стационарных точек функции J , чем те, которые имеют место для произвольной функции на многообразии E ⁽¹⁾. М. А. Красносельский поставил вопрос: нельзя ли использовать инвариантность функции J относительно группы G , чтобы дать оценку числа стационарных значений функций, близких к функции J , но уже не инвариантных относительно группы G . Иначе задача может быть сформулирована так: оценить число стационарных значений функции J , устойчивых при малых возмущениях функции J (возмущения необязательно инвариантны относительно группы G). Настоящая заметка посвящена решению этой задачи (М. А. Красносельский решил ⁽²⁾ поставленную им задачу в случае, когда многообразие E является сферой в гильбертовом пространстве, а группа G состоит из тождественного преобразования и центральной симметрии).

В дальнейшем мы будем называть пространством топологическое пространство, функцией — непрерывную действительную функцию, гладким многообразием — конечномерное замкнутое гладкое многообразие, дифференцируемой функцией — дважды дифференцируемую функцию, расслоенным пространством — локально тривиальное расслоенное пространство. Через $\{f \geq \alpha\}$ ($\{f < \alpha\}$) обозначается множество точек, где функция f принимает значения $\leq \alpha$ ($< \alpha$).

Пусть f — функция, определенная на пространстве X . Число α называется критическим значением функции f , если вложение множества $\{f < \alpha\}$ в множество $\{f \leq \alpha\}$ не является слабой гомотопической эквивалентностью (это определение несколько отличается от обычного).

Пусть $p: E \rightarrow B$ — расслоенное пространство; J — функция на базе B ; \tilde{J} — функция на пространстве расслоения E , определяемая формулой $\tilde{J} = J \circ p$ (функция \tilde{J} постоянна на слоях расслоения $p: E \rightarrow B$; обратно, всякая функция, постоянная на слоях, может быть получена описанным выше способом из функции на базе).

Теорема 1. Множество критических значений функции J совпадает с множеством критических значений функции \tilde{J} .

Для доказательства достаточно сослаться на следующее простое утверждение.

Предложение 1. Если B_1 — подмножество базы B расслоения $p: E \rightarrow B$, то вложение множества B_1 в B тогда и только тогда является слабой гомотопической эквивалентностью, когда вложение множества $p^{-1}(B_1)$ в E является слабой гомотопической эквивалентностью.

Следствие 1. Если в условиях теоремы 1 E — гладкое многообразие, а функция \tilde{J} дифференцируема, то всякое критическое значение α функции J является устойчивым стационарным значением функции \tilde{J} , если множество $\{\tilde{J} \leq \alpha\}$ является окрестным ретрактом. (Число α называется устойчивым стационарным значением функции \tilde{J} , если для всякого $\varepsilon > 0$ найдется такое $\delta > 0$, что у любой дифференцируемой функции K на многообразии E , удовлетворяющей условию $|\tilde{J}(x) - K(x)| < \delta$ для всех $x \in E$, имеется стационарное значение, отличающееся от α менее чем на ε .)

Теорема 2. Пусть E и B — гладкие многообразия; $p: E \rightarrow B$ — дифференцируемое расслоение со слоем F ; J — дифференцируемая функция на B ; $\tilde{J} = Jp$. Предположим, что функция \tilde{J} имеет s стационарных значений, которым соответствуют множества стационарных точек размерностей k_1, k_2, \dots, k_s (считаем, что числа k_i расположены в порядке убывания). Тогда число устойчивых стационарных значений функции \tilde{J} оценивается снизу наибольшим числом t , для которого

$$k_1 + k_2 + \dots + k_{t-1} < \text{cat } B + (t-1)(\dim F - 1).$$

В случае, когда $\text{cat } B = \dim B + 1$, эта оценка не может быть улучшена.

Пусть M — гладкое многообразие; f — дифференцируемая функция на M ; α — стационарное значение функции f . Множество стационарных точек функции f , в которых функция принимает значение α , обозначим $S_\alpha(f)$. Будем говорить, что множество стационарных точек, соответствующее стационарному значению α функции f , устойчиво имеет размерность $\geq k$ и писать $s \dim S_\alpha(f) \geq k$, если для всякого $\varepsilon > 0$ найдется такое $\delta > 0$, что любая функция q , удовлетворяющая условию $|f(x) - g(x)| + |\text{grad}(f(x) - g(x))| < \delta$ для всех $x \in M$, либо имеет отличающееся от α менее чем на ε стационарное значение с множеством стационарных точек размерности $\geq k$, либо имеет несколько стационарных значений, отличающихся от α менее чем на ε (считаем, что в M введена каким-либо способом риманова метрика и обозначим через $|\text{grad}(f(x) - g(x))|$ длину вектора градиента).

Предложение 2. Если существует такая окрестность V множества $S_\alpha(f)$, что для некоторого $\varepsilon > 0$ можно найти такие классы когомологий

$$\xi \in H_c(\bar{V} \setminus \{f \leq \alpha - \varepsilon\}, A); \quad \eta \in H^k(\bar{V} \setminus \{f \leq \alpha - \varepsilon\}, B),$$

что классы когомологий ξ и $\xi \cdot \eta$ высекают ненулевые классы когомологий на множестве $\bar{V} \cap \{f \leq \alpha\} \setminus \{f \leq \alpha - \varepsilon\}$ и нулевые классы когомологий на множестве $(\bar{V} \cap \{f \leq \alpha\} \setminus U) \setminus \{f \leq \alpha - \varepsilon\}$, где U — любая окрестность множества $S_\alpha(f)$, то $s \dim S_\alpha(f) \geq k$.

Через $H(X, A)[H_c(X, A)]$ обозначается группа когомологий (с компактными носителями) в смысле Александера — Спаньера с коэффициентами в локальной системе A ; произведение классов когомологий $\xi \cdot \eta$ рассматривается как элемент группы $H_c(\bar{V} \setminus \{f \leq \alpha - \varepsilon\}, A \otimes B)$.

В случае, когда выполнены условия предложения 2, будем писать $h \dim S_\alpha(f) \geq k$; пользуясь этим обозначением, можно записать предложение 2 в виде неравенства:

$$s \dim S_\alpha(f) \geq h \dim S_\alpha(f).$$

Пусть E и B — гладкие многообразия; $p: E \rightarrow B$ — дифференцируемое расслоение; J — дифференцируемая функция на B ; $\tilde{J} = Jp$. Легко про-

верить, что множества стационарных значений функций J и \tilde{J} совпадают и что

$$s \dim S_{\alpha}(\tilde{J}) \leq s \dim S_{\alpha}(J) + \dim F$$

(это следует из соотношения $S_{\alpha}(\tilde{J}) = p^{-1}(S_{\alpha}(J))$).

Остается открытым вопрос: имеет ли место равенство

$$s \dim S_{\alpha}(\tilde{J}) = s \dim S_{\alpha}(J) + \dim F?$$

Однако можно показать, что в случае, когда расслоение $p: E \rightarrow B$ является регулярным накрытием, при некоторых условиях это соотношение выполняется. Именно, имеет место

Теорема 3. Пусть E — гладкое многообразие; G — конечная группа дифференцируемых преобразований многообразия E , действующая на E без неподвижных точек; \tilde{J} — дифференцируемая функция на E , инвариантная относительно группы G ; J — соответствующая функция на пространстве траекторий E/G . Если

$$h \dim S_{\alpha}(J) = \dim S_{\alpha}(J) = k,$$

то

$$h \dim S_{\alpha}(\tilde{J}) = s \dim S_{\alpha}(\tilde{J}) = s \dim S_{\alpha}(J) = k.$$

Пусть A — периодический оператор в гильбертовом пространстве H , преобразующий единичную сферу S пространства H в себя. Предположим, что оператор A удовлетворяет условию Липшица и что всякая степень оператора A либо является тождественным преобразованием, либо имеет лишь одну неподвижную точку θ . Пусть $F(x)$ — слабо непрерывный и равномерно дифференцируемый функционал, определенный на единичном шаре T пространства H и удовлетворяющий условиям: а) $F(Ax) = F(x)$, $x \in S$; б) $F(x) > 0$ при $x \neq \theta$; $F(\theta) = 0$; в) $\Gamma x \neq \theta$ при $x \neq \theta$, $\Gamma \theta = \theta$ (через Γ обозначен оператор градиента функционала $F(x)$, через θ обозначается нуль пространства H).

Теорема 4. Функционал $F(x)$ имеет бесконечное число различных устойчивых стационарных значений.

Устойчивость стационарных значений понимается здесь в том же смысле, что и в (2).

Существование бесконечного множества различных стационарных значений у периодического функционала в иных предположениях доказал В. И. Аносов (3), следуя схеме, предложенной М. А. Красносельским (2).

Пользуюсь случаем выразить благодарность М. А. Красносельскому за интерес, проявленный к этой работе.

Воронежский государственный
университет

Поступило
11 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Люстерник, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, 19 (1947). ² М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. ³ В. И. Аносов, ДАН, 131, № 2 (1960).

ШИ ЧЖУН-ЦЫ

О АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ЗАДАЧИ ШТУРМА — ЛИУВИЛЛЯ, ВЫЧИСЛЯЕМЫХ ПО ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 16 XII 1959)

Рассматривается дифференциальный оператор

$$Au = -\frac{d^2u}{dx^2} + pu, \quad u(0) = u(\pi) = 0.$$

Предположим, что $p^{(k)}(x)$ удовлетворяет условиям Липшица порядка 1 все нечетные производные обращаются в нуль на концах интервала $(0, \pi)$ (поэтому $\int_0^\pi p \cos nx \, dx = O\left(\frac{1}{n^{k+1}}\right)$), причем, не ограничивая общности,

можно считать, что $\int_0^\pi p(x) \, dx = 0$, так как, если из функции $p(x)$ вычесть константу, то и все собственные значения уменьшатся на эту константу, собственные функции при этом не изменятся.

В работе Л. А. Дикого⁽¹⁾ показано, что если оператор Au рассматривается как оператор $-\frac{d^2u}{dx^2}$, возмущенный оператором pu , то приближения собственных значений λ_n , вычисляемые по теории возмущений k -го порядка, дают асимптотику при большом n до $2k$ -го порядка. Ниже показывается, что для собственных функций также имеет место соответствующий факт.

Пусть λ_n — собственные значения оператора A ; φ_n — соответствующие собственные функции. Тогда по теории возмущений λ_n и φ_n вычисляются таким образом:

$$\lambda_n = n^2 + \mu_n^{(1)} + \mu_n^{(2)} + \dots,$$

$$\mu_n^{(1)} = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi p \sin^2 nx \, dx, \quad \mu_n^{(2)} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{m \neq n} \frac{\left(\int_0^\pi p \sin nx \sin mx \, dx \right)^2}{n^2 - m^2};$$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin nx + \phi_n^{(1)} + \phi_n^{(2)} + \dots,$$

$$\phi_n^{(1)} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2}{\pi} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p \sin nx \sin mx \, dx}{n^2 - m^2} \sin mx,$$

$$\phi_n^{(2)} = \frac{2}{\pi} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi (p \phi_n^{(1)} - \mu_n^{(1)} \phi_n^{(1)}) \sin mx \, dx}{n^2 - m^2} \sin mx - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\pi \phi_n^{(1)^2} \, dx \sin nx.$$

Теорема. Для нормированных собственных функций оператора справедливы следующие формулы (равномерно по x)

$$\varphi_n(x) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin nx - \psi_n^{(1)} = O\left(\frac{1}{n^2}\right);$$

$$\varphi_n(x) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin nx - \psi_n^{(1)} - \psi_n^{(2)} = O\left(\frac{1}{n^3}\right);$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\varphi_n(x) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin nx - \psi_n^{(1)} - \psi_n^{(2)} - \dots - \psi_n^{(k)} = O\left(\frac{1}{n^{k+1}}\right).$$

Доказательство. Легко проверить, что

$$\begin{aligned} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p \sin nx \sin mx \, dx}{n^2 - m^2} \sin mx &= \frac{1}{4n} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p \cos(n-m)x \, dx}{n-m} \sin mx + \\ &+ \frac{1}{4n} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p \cos(n-m)x \, dx}{n+m} \sin mx + O\left(\frac{1}{n^{k+1}}\right) = S_1 + S_2 + O\left(\frac{1}{n^{k+1}}\right). \end{aligned}$$

Первое слагаемое

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{4n} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p \cos(n-m)x \, dx}{n-m} \sin mx = \\ &= -\frac{1}{2n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\int_0^\pi p \cos mx \, dx}{m} \sin mx \cos nx + O\left(\frac{1}{n^{k+2}}\right) = \\ &= -\frac{1}{2n} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\int_0^{\pi x} p(t) dt \sin mx \, dx \right) \sin mx \cos nx + O\left(\frac{1}{n^{k+2}}\right) = \\ &= -\frac{\pi}{4n} \int_0^x p(t) dt \cos nx + O\left(\frac{1}{n^{k+2}}\right). \end{aligned}$$

Теперь найдем асимптотику второго слагаемого S_2 . При $k=1$, очевидно, $S_2 = O\left(\frac{1}{n^2}\right)$. При $k > 1$

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{1}{4n} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p \cos(n-m)x \, dx}{n+m} \sin mx = \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\int_0^\pi p \cos mx \, dx}{4n^2 - m^2} \cos mx \sin nx - \\ &- \frac{1}{2n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{m \int_0^\pi p \cos mx \, dx}{4n^2 - m^2} \sin mx \cos nx + O\left(\frac{1}{n^{k+2}}\right) = \\ &= \frac{\pi}{8n^2} \left[p(x) - \frac{1}{4n^2} p''(x) + \dots + \left(-\frac{1}{4n^2}\right)^{\left[\frac{k-1}{2}\right]} p^{2\left[\frac{k-1}{2}\right]}(x) \right] \sin nx + \\ &+ \frac{\pi}{16n^3} \left[p'(x) - \frac{1}{4n^2} p'''(x) + \dots + \left(-\frac{1}{4n^2}\right)^{\left[\frac{k-1}{2}\right]} p^{2\left[\frac{k-1}{2}\right]+1}(x) \right] \cos nx + O\left(\frac{1}{n^{k+1}}\right) \end{aligned}$$

Имеем, следовательно,

$$\phi_n^{(1)} = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{2n} \int_0^x p(t) dt \cos nx + O\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad \text{при } k=1;$$

$$\phi_n^{(1)} = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{2n} \int_0^x p(t) dt \cos nx + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{4n^2} p(x) \sin nx + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \quad \text{при } k=2.$$

Отсюда, воспользовавшись известной асимптотической формулой для собственных функций

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin nx + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n} a_1(x) \cos nx + O\left(\frac{1}{n^2}\right),$$

где $a_1(x) = -\frac{1}{2} \int_0^x p(t) dt$, мы получим (1).

Перейдем к доказательству (2). Если учесть, что

$$\mu_n^{(1)} = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi p \sin^2 nx dx = O\left(\frac{1}{n^3}\right),$$

то первое слагаемое $\phi_n^{(2)}$ упрощается:

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\pi} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi (p \phi_n^{(1)} - \mu_n^{(1)} \phi_n^{(1)}) \sin mx dx}{n^2 - m^2} \sin mx = \\ & = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2}{\pi} \frac{1}{n} \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p a_1 \cos nx \sin mx dx}{n^2 - m^2} \sin mx + O\left(\frac{1}{n^3}\right). \end{aligned}$$

Далее, нетрудно убедиться в справедливости следующих преобразований:

$$\begin{aligned} & \sum_{m \neq n} \frac{\int_0^\pi p a_1 \cos nx \sin mx dx}{n^2 - m^2} \sin mx = \\ & = -\frac{1}{2n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\int_0^\pi p a_1 \sin mx dx}{m} \cos mx \sin nx + O\left(\frac{1}{n^2}\right) = \\ & = -\frac{1}{2n} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\int_0^\pi p a_1 \sin mx dx}{m} \cos mx \sin nx + O\left(\frac{1}{n^2}\right) = \\ & = -\frac{1}{8n} \sum_{m=1}^{\infty} \left[\int_0^\pi \left(\int_0^x p(t) dt \right)^2 \cos mx dx \right] \cos mx \sin nx + O\left(\frac{1}{n^2}\right). \end{aligned}$$

Второе слагаемое $\phi_n^{(2)}$ легко вычисляется:

$$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\pi \phi_n^{(1)2} dx \sin nx = -\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n^2} \int_0^\pi \left(\int_0^x p(t) dt \right)^2 dx \sin nx + O\left(\frac{1}{n^3}\right).$$

Таким образом, второй член возмущений $\phi_n^{(2)}$ имеет асимптотику

$$\begin{aligned}\phi_n^{(2)} &= -\frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left[\int_0^{\pi} \left(\int_0^x p(t) dt \right)^2 \cos mx dx \right] \cos mx \sin nx - \\ &\quad - \frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n^2} \int_0^{\pi} \left(\int_0^x p(t) dt \right)^2 dx \sin nx + O\left(\frac{1}{n^3}\right) = \\ &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{8n^2} \left(\int_0^x p(t) dt \right)^2 \sin nx + O\left(\frac{1}{n^3}\right).\end{aligned}$$

Итак, мы получим

$$\begin{aligned}\phi_n^{(1)} + \phi_n^{(2)} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n} a_1(x) \cos nx + \\ &+ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n^2} \left[\frac{1}{4} p(x) - \frac{1}{8} \left(\int_0^x p(t) dt \right)^2 \right] \sin nx + O\left(\frac{1}{n^3}\right).\end{aligned}$$

Согласно результату Л. А. Дикого ⁽²⁾

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin nx \left(1 + \frac{a_2(x)}{n^2} \right) + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n} a_1(x) \cos nx + O\left(\frac{1}{n^3}\right),$$

где $a_2(x) = \frac{1}{4} p(x) - \frac{1}{8} \left(\int_0^x p(t) dt \right)^2$, мы заключаем, что $\varphi_n - \phi_n^{(1)} - \phi_n^{(2)} = O\left(\frac{1}{n^3}\right)$.

Аналогично рассматриваются приближения более высоких порядков.

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю А. А. Абрамову и Л. А. Дикому за внимание к работе и ценные советы.

Вычислительный центр
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Д и к и й, УМН, **13**, в. 3(81), 111(1958). ² Л. А. Д и к и й, Изв. АН СССР, сер. матем., **19**, 4, 187 (1955).

И. Л. КАРОЛЬ

О ВЛИЯНИИ ТУРБУЛЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ В НАПРАВЛЕНИИ ВЕТРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУБСТАНЦИИ, ДИФФУНДИРУЮЩЕЙ В АТМОСФЕРЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 15 XII 1959)

1. В теории ряда атмосферных процессов (турбулентная диффузия консервативной примеси или влаги, трансформация воздушных масс под влиянием подстилающей поверхности), количественно описываемых решением полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии

$$\frac{\partial q_0^*}{\partial t} + u \frac{\partial q_0^*}{\partial x} - w \frac{\partial q_0^*}{\partial z} = K_x \frac{\partial^2 q_0^*}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 q_0^*}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z(z) \frac{\partial q_0^*}{\partial z} \right) \quad (1)$$

с краевыми условиями *

$$q_0^* \rightarrow 0 \text{ при } \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \rightarrow \infty; \quad [K_z \partial q_0^* / \partial z + w q_0^*]_{z=z_0} = b q_0^*|_{z=z_0} \quad (2)$$

и начальным условием **

$$q_0^*(0, x, y, z) = \delta(x) \delta(y) \delta(z - H), \quad (3)$$

где $q_0^*(t, x, y, z)$ — объемная концентрация диффундирующей субстанции; ось Ox направлена по направлению усредненного по высоте постоянного ветра u ; ось Oz — вертикально вверх; w — вертикальная скорость упорядоченного переноса субстанции (гравитационного оседания); K_x, K_y, K_z — коэффициенты турбулентной диффузии, при рассмотрении стационарных процессов обычно пренебрегают диффузией субстанции в направлении ветра, т. е. полагают $K_x = 0$ (1-3).

В настоящей работе исследуется обоснованность этого предположения, т. е. оценивается влияние турбулентной диффузии в направлении оси Ox на распределение объемной концентрации субстанции $q_1^*(x, y, z)$ в случае единичного стационарного точечного источника, когда $q_1^*(x, y, z) =$

$$= \int_0^\infty q_0^*(t, x, y, z) dt, \text{ и на поверхностную концентрацию } \sigma^*(x, y) \text{ субстанции,}$$

поглощенной землей, в случае единичного мгновенного точечного источника, когда

$$\sigma^*(x, y) = \int_0^\infty [K_z \partial q_0^* / \partial z + w q_0^*]_{z=z_0} dt = \begin{cases} b q_1^*(x, y, z_0) & \text{при } b < \infty, \\ K_z \partial q_1^* / \partial z|_{z=z_0} & \text{при } b = \infty. \end{cases}$$

Считая K_x и K_y постоянными и вводя безразмерные переменные и параметры

$$\xi = \frac{z}{H}; \quad \zeta_0 = \frac{z_0}{H}; \quad \xi = \sqrt{\frac{K_z(H)}{K_x}} \frac{x}{H}; \quad \eta = \sqrt{\frac{K_z(H)}{K_y}} \frac{y}{H}; \quad \tau = \frac{K_z(H)}{H^2} t;$$

* Общее краевое условие частичного отражения субстанции от поверхности земли (1), при $b = 0$ ($b = \infty$) получаем случай отражения (поглощения) субстанции землей; z_0 — высота «слоя шероховатости».

** Условие единичного мгновенного точечного источника на высоте H над землей. Решение, соответствующее непрерывно действующему (стационарному) объемному источнику, очевидно, получится интегрированием решения задачи (1) — (3) по пространственным координатам и по времени.

$$\nu = \frac{\omega H}{K_z(H)}; \quad \beta = \frac{bH}{K_z(H)}; \quad l = \frac{uH}{\sqrt{K_x K_z(H)}}; \quad q_0 = q_0^* \frac{\sqrt{K_x K_y}}{H^3 K_z(H)};$$

$$q_1 = q_1^* H \sqrt{K_x K_y}; \quad \sigma = \sigma^* \frac{\sqrt{K_x K_y}}{K_z} H^2,$$

получим решение задачи (1) — (3) в виде

$$q_0(\tau, \xi, \eta, \zeta) = \exp \{ [-(\xi - l\tau)^2 - \eta^2] / 4\tau \} g_\nu(\tau, \zeta) / 4\pi\tau,$$

где $g_\nu(\tau, \zeta)$ — решение уравнения

$$\partial g_\nu / \partial \tau - \nu \partial g_\nu / \partial \zeta = \partial [K_z \partial g_\nu / \partial \zeta K_z(H)] / \partial \zeta,$$

удовлетворяющее краевым условиям:

$$g_\nu \rightarrow 0 \text{ при } \zeta \rightarrow +\infty; \quad [K_z \partial g_\nu / \partial \zeta K_z(H) + (\nu - \beta) g_\nu]_{\zeta=\zeta_0} = 0$$

и начальному условию $g_\nu(0, \zeta) = \delta(\zeta - 1)$. Выражение для функции примет вид

$$q_1(\xi, \eta, \zeta) = \int_0^\infty \tau^{-3/2} f_\nu(\tau, \eta, \zeta) \exp(-p(\tau - \tau_0)^2 / \tau) d\tau,$$

где

$$p = l^2 / 4; \quad \tau_0 = \xi / l; \quad f_\nu(\tau, \eta, \zeta) = \sqrt{\tau} g_\nu(\tau, \zeta) \exp(-\eta^2 / 4\tau) / 4\pi.$$

2. Метод оценки влияния диффузии в направлении оси Ox на распределение концентрации q_1 состоит в построении главного члена асимптотического разложения интеграла (7) при $K \rightarrow 0$, т. е. при $p \rightarrow \infty$, и оценке остатка этого разложения.

Асимптотическое разложение интеграла (7) при $p \rightarrow \infty$ строится методом Лапласа (4). Разлагая f_ν по переменной τ в строку Тейлора из трех членов в окрестности критической точки τ_0 , получим после несложных преобразований

$$\begin{aligned} q_1(\xi, \eta, \zeta) &= \sqrt{\pi / p} f_\nu(\tau_0, \eta, \zeta) \tau_0^{-1} + R_\nu(p, \tau_0, \eta, \zeta) = \\ &= \sqrt{\pi / p} \tau_0^{-1} f_\nu \cdot [1 + r_\nu(p, \tau_0, \eta, \zeta)], \end{aligned}$$

где

$$R_\nu(p, \tau_0, \eta, \zeta) = \int_0^\infty \tau^{-3/2} \exp(-p(\tau - \tau_0)^2 / \tau) \int_{\tau_0}^\tau \partial^2 f_\nu / \partial \tau^2 (\tau - t) dt d\tau.$$

Легко видеть, что главный член разложения (9) не содержит K , поэтому r_ν представляет собой относительную погрешность величины объемной концентрации q_1 , возникающую при пренебрежении диффузией в направлении ветра. Задача состоит в том, чтобы найти множество (область) значений переменных τ_0 (или ξ), η и ζ , для которых при фиксированном значении параметра p (величине K) имеет место неравенство

$$|r_\nu(p, \tau_0, \eta, \zeta)| \leq \varepsilon \quad (10)$$

при любом наперед заданном $\varepsilon > 0$.

Ввиду сложности выражения для r_ν непосредственное решение неравенства (10) в общем случае затруднительно. Поэтому построим простую верхнюю оценку $|r_\nu|$, считая при $\tau \geq 0$ справедливой оценку

$$|\varphi_\nu(\tau, \eta, \zeta)| \leq C_\nu(\eta, \zeta); \quad \varphi_\nu(\tau, \eta, \zeta) = \tau^s \partial^2 f_\nu / \partial \tau^2; \quad s \geq 0, \quad (11)$$

и используя оценку остатка разложения функции Макдональда $K_\nu(x)$ при $x \rightarrow +\infty$ (5)

$$\begin{aligned} |r_\nu(p, \tau_0, \eta, \zeta)| &\leq \\ &\leq \frac{C_\nu \tau_0^{1-s}}{4p f_\nu(\tau_0, \eta, \zeta)} \left[\sum_{i=0}^{k-1} \frac{\Gamma(s+i) \Gamma(s-2) (4p\tau_0)^{-i}}{\Gamma(s) \Gamma(s-i-2) (i+1)!} + 0 \frac{\Gamma(s+k) \Gamma(s-2) (4p\tau_0)}{\Gamma(s) \Gamma(s-k-2) (k+1)!} \right], \end{aligned}$$

где $0 < \theta < 1$ при $k \geq s - 3$ *. Отсюда для определения области D' , целиком лежащей в D , получаем неравенство:

$$\frac{C_v \tau_0^{1-s}}{4p f_v(\tau_0, \eta, \zeta)} \sum_{i=0}^k \frac{\Gamma(s+i) \Gamma(s-2) (4p\tau_0)^{-i}}{\Gamma(s) \Gamma(s-i-2) (i+1)!} \leq \varepsilon. \quad (12)$$

Полагая $k = 1$ ($s \leq 4$), можем написать, упрощая это неравенство:

$$C_v \tau_0^{1-s} / 2p f_v(\tau_0, \eta, \zeta) \leq \varepsilon \text{ при } 8p\tau_0 \geq s(s-3). \quad (13)$$

Найдем область D' для некоторых часто встречающихся частных случаев задачи (1) — (3).

3. Рассмотрим случай $K_z(z) = \text{const}$, считая здесь $\zeta_0 = 0$. Для взвешенной субстанции ($\nu = 0$) в случаях отражения ($\beta = 0$) и поглощения ($\beta = \infty$) субстанции на уровне земли имеем

$$f_0(\tau, \eta, \zeta) = [\exp(-\rho_1^2/4\tau) \pm \exp(-\rho_2^2/4\tau)] / 8\pi^{3/2}; \quad \rho_{1,2}^2 = (\zeta \mp 1)^2 + \eta^2,$$

причем первому (второму) случаю соответствует верхний (нижний) знак в скобке. При $s = 3$ будет иметь место оценка (11), и из неравенства (12) для определения области D' получим неравенство

$$\xi^2 [\exp(-\rho_1^2/4\xi) \pm \exp(-\rho_2^2/4\xi)] \geq (1 + \eta^2 + \zeta^2) / \varepsilon, \quad (14)$$

которое на оси струи ($\rho_1 = 0$) примет вид $\xi^2 [1 \pm \exp(-l/\xi)] \geq 2/\varepsilon$, или $\xi^2 (1 \pm e^{-\lambda}) \geq 2/\varepsilon l^2$, где $\lambda = l/\xi$. Из последнего неравенства вытекает условие $\xi > \xi_0^\pm = l/\lambda_0^\pm$, где λ_0^\pm — единственный положительный корень уравнения $\lambda^2 = a(1 \pm e^{-\lambda})$; $a = \varepsilon l^2/2$.

Область D' представляет собой конусообразное тело с вершиной в точке $P(\xi_0^\pm, 0, 1)$, симметричное относительно плоскости $\eta = 0$ и простирающееся на бесконечность вдоль оси струи. В случае отражения субстанции земной частью его границы в плоскости $\zeta = 0$ является область Ω' , ограниченная кривой S' с вершиной $Q(\xi_1^+, 0, 0)$, где $\xi_1^+ = l/\lambda_1^+$, и λ_1^+ — единственный положительный корень уравнения $\lambda^2/4 = ae^{-\lambda/4}$. Уравнение кривой S' можно записать в виде $\eta^2 = 4\mu^+ \xi l^{-1} - 1$, где $\xi > \xi_1^+$, а μ^+ — единственный положительный корень уравнения $\mu = de^{-\mu}$; $d = \varepsilon l \xi / 2$.

Пример. Считая $\varepsilon = 0,1$; $K_z = 50 \text{ м}^2/\text{сек}$; $K = 10K_z$; $u = 10 \text{ м/сек}$; $H = 5 \text{ км}$, имеем $l = 10^{2,5}$; $a = 5 \cdot 10^3$. Решая приближенно трансцендентные уравнения, находим $\lambda_0^\pm \approx 71$; $\lambda_1^+ \approx 17$, откуда $\xi_0^\pm \approx 4,5$; $\xi_1^+ \approx 18,6$ соответственные значения размерного расстояния $x_0^\pm \approx 14 H = 70 \text{ км}$; $x_1^+ \approx 59 H = 295 \text{ км}$ **.

В общем случае $\nu \neq 0$ решение задачи (5) — (6) имеет вид (6)

$$g_v(\tau, \zeta) = \exp[-(\zeta - 1 + \nu\tau)^2/4\tau] \times \\ \times \{1 + e^{-\zeta/\tau} - 2\omega \sqrt{\tau} e^{-\zeta/\tau} \Psi[(\zeta + 1 + \omega\tau)/2\sqrt{\tau}]\} / 2\sqrt{\pi\tau},$$

где $\omega = 2\beta - \nu > 0$, $\Psi(x) = e^{x^2} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$. Составляя $f_v(\tau, \eta, \zeta)$, $\partial^2 f_v / \partial \tau^2$ и исследуя их пределы при $\tau \rightarrow 0$ и при $\tau \rightarrow \infty$, находим, что оценка (11) имеет место при любом $s > 0$. Взяв $s = 4$, неравенство (13) запишем в виде

$$\tau_0^3 f_v(\tau_0, \eta, \zeta) \geq C_v / 2p\varepsilon; \quad \tau_0 \geq 1/2p. \quad (15)$$

* При $s = 3$ выражение в квадратных скобках равно единице; при $s = 4$, $k = 1$ $\theta = 1$ точно.

** В рассматриваемом случае можно получить точное конечное выражение для $f_v(\tau, \eta, \zeta)$. Решая неравенство (10) для численных значений, выбранных в примере, находим $\xi_1^+ \approx 6,2$, откуда следует, что оценка (12) не слишком груба.

Нетрудно заметить, что левая часть первого неравенства (15) ограничена сверху величиной, не зависящей от ε , и это неравенство не выполняется при фиксированном p для любого ε , т. е. область D' в этом случае не существует для достаточно малого ε . Можно утверждать, что область D здесь также отсутствует для сколь угодно малого ε , так как в работе показано, что в рассматриваемом случае ($\nu \neq 0$) поверхностная концентрация σ , как и объемная концентрация q_1 на большом расстоянии от источника, убывают экспоненциально, причем показатель экспоненты зависит от K .

Итак, в случае $K_z(z) = \text{const}$ и «тяжелой» субстанции ($\nu > 0$) при расчете величин q_1 или σ нельзя пренебрегать диффузией в направлении ветра со сколь угодно малой относительной погрешностью.

4. Рассмотрим случай диффузии в приземном слое атмосферы при любой различной стратификации, т. е. при $K_z(z) = \kappa v_z$, $K_z(z)/K_z(H) = \zeta$. Для упрощения выкладок ограничимся случаем $\beta = \nu \geq 0$, когда, как известно⁽⁷⁾, в краевом условии (6) можно принять $\zeta_0 = 0$ и решение задачи (5) — (6) будет иметь вид⁽¹⁾

$$g_\nu(\tau, \zeta) = e^{-(\zeta+1)/\tau} \zeta^{-\nu/2} I_\nu(2\sqrt{\zeta}/\tau)/\tau,$$

где $I_\nu(x)$ — модифицированная функция Бесселя первого рода. Исследование пределов f_ν и $\partial^2 f_\nu / \partial \tau^2$ при $\tau \rightarrow \infty$ и $\tau \rightarrow 0$ с учетом известных свойств $I_\nu(x)$ ⁽⁵⁾ устанавливается оценка (11) при $s \geq \nu + 5/2$. Выбирая $s = \nu + 5/2$, при $\nu \leq 3/2$ ($s \leq 4$) мы сможем записать неравенство (13) следующим образом:

$$\tau_0 \exp[-(\eta^2 + 4\zeta + 4)/4\tau_0] (V\zeta/\tau_0)^{-\nu} I_\nu(2\sqrt{\zeta}/\tau_0) \geq 2\pi C_\nu / p\varepsilon, \\ 8p\tau_0 \geq (\nu + 5/2)(\nu - 1/2). \quad (16)$$

Если $\tau_0 \rightarrow \infty$, то левая часть первого неравенства (16) неограниченно возрастает (как $O(\tau_0)$), т. е. это неравенство будет выполняться при любом $\varepsilon > 0$ для достаточно больших значений τ_0 (или ξ).

Таким образом, здесь, в отличие от случая $K_z = \text{const}$ для «тяжелой» примеси ($\nu > 0$), относительная погрешность, возникающая из-за неучета диффузии в направлении ветра при расчете концентрации q_1 , будет сколь угодно малой на достаточно большом подветренном расстоянии от источника. Аналогичный результат имеет место и для $\nu > 3/2$ ($s > 4$), лишь вместо неравенства (13) надо использовать неравенство (12), несколько его преобразовав.

Область Ω' для концентрации $q_1(\xi, \eta, 0)$ определится в случае $\nu \leq 3/2$ неравенством (16) при $\zeta = 0$. Координата ξ_1 вершины $Q(\xi_1, 0, 0)$ кривой S ограничивающей область Ω' , найдется из решения $\lambda_1 = l/\xi$ уравнения

$$\lambda = de^{-\lambda}; \quad d = \varepsilon l^2 / 2\phi_\nu(\alpha_\nu), \quad (17)$$

где $\phi_\nu(\alpha) = e^{-\alpha} [3/4 + 2\nu + \nu^2 + (2\nu + 3)\alpha + \alpha^2]$; $\alpha_\nu = \sqrt{\nu + 5/2} - \nu - 1/2$, а уравнение кривой S для $\xi > \xi_1$ будет иметь вид $\eta^2 + 4 = 4\xi l^{-1} \ln[\varepsilon l / 2\phi_\nu(\alpha_\nu)]$.

Пример. Считая $\varepsilon = 0,1$; $H = 50$ м; $u = 5$ м/сек; $\kappa v_* = 0,1$ м/сек; $K_x = 10K_z(H)$; $\nu = 1$, найдем $l = 16$; $y_1 = 0,37$; $\phi_1(y_1) = 3,96$; в уравнении (17) $d = 3,23$ и $\lambda_1 = 1,09$, откуда $\xi_1 = 14,7$ и $\kappa_1 = 46,5$ $H = 2,3$ км.

Институт прикладной геофизики
Академии наук СССР

Поступило
2 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Монин, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 33 (160), 3 (1956). ² О. Г. Семенов, Микрометеорология, Л., 1958. ³ А. И. Денисов, Изв. АН СССР, сер. геофиз. № 6, 834 (1957). ⁴ М. А. Еврафов, Асимптотические оценки и целые функции, М., 1957. ⁵ Г. Н. Ватсон, Теория бесселевых функций, 1, М., 1949. ⁶ И. Л. Кароль, А. Я. Прессман, Инж.-физ. журн., 11, № 9, 83 (1959). ⁷ И. Л. Кароль, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 7, 1079 (1959).

* Здесь $\kappa = 0,38$ — постоянная Кармана, v_* — «скорость трения».

В. С. ИМШЕННИК

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РАЗЛЕТ ГАЗОВОГО ОБЛАКА

(Представлено академиком А. Д. Сахаровым 25 XII 1959)

1. Для ряда астрофизических проблем представляет интерес задача о разлете газового облака, происходящем в условиях внешнего облучения. Закон сохранения энергии в облаке при этом не выполняется, и энтропия частиц газа возрастает по мере увеличения степени расширения. Вообще говоря, разлет такого рода носит сложный характер, но существует простой предельный случай неизэнтропического разлета — изотермический разлет. При этом полагается, что температура газа не зависит от пространственной координаты, а зависит произвольным образом от времени, т. е. $\theta = \theta(t)$. Зависимость температуры газового облака от времени определяется характером внешнего облучения. Изотермическое приближение уже использовалось ранее для получения некоторых точных решений одномерных газодинамических уравнений ⁽¹⁻⁴⁾.

В данной заметке мы покажем, что в изотермическом случае существует асимптотическое решение для задачи разлета газового облака. Силы собственного тяготения и магнитное поле не будут учитываться.

2. Если ввести безразмерные переменные $\xi = x/l$, $\tau = c_0 t/l$, $u = v/c_0$, $\delta = \rho/\rho_0$, где l — характерный размер облака, ρ — начальная плотность газа в нем, c_0 — изотермическая скорость звука $c_0 = \sqrt{A\theta}$ (A — газовая постоянная в уравнении состояния $p = A\theta\rho$), и искать частное решение одномерных газодинамических уравнений с $\theta = \text{const}$ в виде, предложенном А. Д. Сахаровым *:

$$\delta = \frac{B}{[\xi_0(\tau)]^\nu} \Phi \left[\frac{\xi}{\xi_0(\tau)} \right], \quad u = u_0(\tau) V \left[\frac{\xi}{\xi_0(\tau)} \right], \quad (1)$$

($B = \frac{1}{\nu \int_0^\infty \Phi(\eta) \eta^{\nu-1} d\eta}$; полная масса облака, например, в плоском случае

$M = 2\rho_0 l$), то получим:

$$\delta = \frac{1}{[\xi_0(\tau)]^\nu} \exp \left\{ - \left[\frac{\nu \Gamma(\nu/2)}{2} \right]^{2/\nu} \left[\frac{\xi}{\xi_0(\tau)} \right]^2 \right\},$$

$$u = \left[2^{\nu-1} \nu \Gamma \left(\frac{\nu}{2} \right) \right]^{1/\nu} \sqrt{\ln \xi_0(\tau)} \frac{\xi}{\xi_0(\tau)}. \quad (2)$$

Функция $\xi_0(\tau)$ в (2) определяется из уравнения

$$\int_1^{\xi_0(\tau)} \frac{d\xi_0}{V \ln \xi_0} = \left[2^{\nu-1} \nu \Gamma \left(\frac{\nu}{2} \right) \right]^{1/\nu} \tau. \quad (3)$$

* Частное сообщение.

Параметр ν равен, соответственно, 1, 2, 3 для случаев плоской, цилиндрической и сферической симметрии.

Решению (2) — (3) соответствуют начальные условия

$$\tau = 0, \quad u = 0, \quad \delta = \exp \left\{ - \left[\frac{\nu \Gamma (\nu/2)}{2} \right]^{2/\nu} \xi^2 \right\}. \quad (4)$$

Решение типа (2), (3) уже известно в литературе (¹⁻³). В решении (2), (3) скорость u линейно зависит от пространственной координаты ξ . Такого рода решение для изэнтропических движений газа было получено и исследовано еще в работах Л. И. Седова и др. (см., например, (⁵)). В изотермическом случае возможность такого решения была ранее отмечена в (¹); там же исследован общий вид уравнений состояния, допускающих подобное решение. Решение (2), (3) для цилиндрического случая приводится в работах (^{2, 3}). Можно убедиться, что переход к температуре газового облака, зависящей от времени, не изменяет формулы (2), но приводит для определения функции $\xi_0(\tau)$ к иному уравнению, нежели (3). Для цилиндрического случая это следует из (^{2, 3}). Решение (2), (3) весьма просто обобщается на случай более общего уравнения состояния, допускаемого по (¹), чем уравнение состояния идеального газа.

3. Важной особенностью решения (2), (3) является его асимптотический характер для любого начального распределения плотности и скорости движения в газе. Известно, что при изэнтропическом разлете газа асимптотического решения не существует (^{5, 6}). В случае изотермического разлета непрерывное поступление в газ дополнительных порций энергии за счет энергии внешнего излучения в конце концов приводит к тому, что начальная энергия газового облака становится меньше кинетической энергии разлета. На этой стадии разлета естественно забываются начальные условия.

Для разлета плоского слоя газа можно непосредственно показать асимптотический характер решения (2), (3), используя решение изотермического разлета для начального распределения плотности газа в виде «полочки». Это решение можно найти путем преобразования годографа (⁶), сведя систему газодинамических уравнений к уравнению типа телеграфного, для которого задача Коши решается с использованием известной функции Римана (⁷). Здесь мы приведем только результат решения:

$$\begin{aligned} z(\alpha, \beta) = & e^{2\alpha} \int_{-2\alpha}^0 e^x I_0(x) dx + e^{2\beta} \int_{-2\beta}^0 e^y I_0(y) dy - \\ & - 2 \int_{\alpha}^{\beta} e^{2x} J_0(2 \sqrt{(x-\alpha)(x-\beta)}) dx + \\ & + \int_{\alpha}^{\beta} (\alpha - \beta) e^{2x} \left(\int_{-2x}^0 e^y I_0(y) dy \right) J_1(2 \sqrt{(x-\alpha)(x-\beta)}) \frac{1}{\sqrt{(x-\alpha)(x-\beta)}} dx, \end{aligned} \quad (5)$$

причем

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2} e^{-\alpha-\beta} \left\{ \left[(\alpha - \beta) - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial z}{\partial \alpha} + \left[(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} \right] \frac{\partial z}{\partial \beta} - 2z(\alpha - \beta) \right\}, \\ t &= \frac{1}{4} e^{-\alpha-\beta} \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha} + \frac{\partial z}{\partial \beta} - 2z \right), \\ u &= 2(\alpha - \beta), \quad \ln \delta = 2(\alpha + \beta). \end{aligned} \quad (6)$$

В решении для начального распределения плотности газа в виде «полочки» получаются при $\tau \geq 1$ две области: область падающей изотермической волны разрежения и область отраженной от центра слоя волны. Решение для области отраженной волны приводится выше (5), (6),

Простой вид это решение имеет в центре слоя, где $\alpha = \beta$. Из (5), (6) получаем

$$\sqrt{\frac{1}{\delta}} I_0\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{\delta}\right) = \tau, \quad \tau \geq 1. \quad (7)$$

Формула (7) также получена в (6) (стр. 168).

Докажем асимптотическое совпадение $\delta(\tau)$ из (7) с $\delta(0, \tau)$ из (2). Используя асимптотический вид функции Бесселя $I_0(x) = e^x / \sqrt{2\pi x}$, получим из (7)

$$\frac{1}{\delta} \frac{1}{\sqrt{-\ln \delta}} \simeq \sqrt{\pi \tau}. \quad (7')$$

С другой стороны, при $\tau \rightarrow \infty$ и $\nu = 1$ вместо (3) имеем

$$\frac{\xi_0(\tau)}{\sqrt{\ln \xi_0(\tau)}} \simeq \sqrt{\pi \tau}. \quad (3')$$

При подстановке в (3') $\xi_0(\tau) = 1/\delta(0, \tau)$ по (2), получаем полное совпадение (3') с (7').

Области падающей волны разрежения и отраженной от центра слоя волны разделяет слабый разрыв, распространяющийся по направлению движения газа со скоростью звука c_0 . Координата ξ этого слабого разрыва, а также значения δ, u на нем имеют вид

$$\xi = \tau(2 \ln \tau - 1) + 1, \quad \delta = \frac{1}{\tau^2}, \quad u = 2 \ln \tau. \quad (8)$$

В (8) $\xi = 0$ соответствует центру слоя. Рассмотрим далее асимптотический вид (2) на этой границе, подставляя туда $\xi(\tau)$ из (8):

$$\delta = \frac{1}{\xi_0(\tau)} \exp \left\{ -\frac{\pi}{4} \left[\frac{\tau(2 \ln \tau - 1) + 1}{\xi_0(\tau)} \right]^2 \right\}.$$

Воспользовавшись (3'), перейдем к пределу $\tau \rightarrow \infty$; получим:

$$\delta \simeq \frac{1}{\xi_0(\tau)} \exp \left[-\frac{\ln^2 \tau}{\ln \xi_0(\tau)} \right] \simeq \frac{\pi \ln \xi_0(\tau)}{\xi_0^2(\tau)} \simeq \frac{1}{\tau^2},$$

т. е. на границе (8) асимптотически совпадают значения плотности газа в обоих решениях. Можно доказать совпадение и скоростей газа, которые в обоих решениях ведут себя асимптотически, как $u = \xi/\tau$. Из того, что решение изотермического разлета для «полочки» совпадает с решением (2), (3) в центре слоя и на границе (8), строго следует их асимптотическое совпадение во всей области отраженной волны. Характер установления асимптотического режима можно определить путем детального сравнения решения (2), (3) с решением (5), (6) во всей области отраженной волны. В области падающей волны разрежения не получается асимптотического совпадения обоих решений. Это видно из того, что в падающей волне разрежения профиль плотности газа в каждый момент времени $\tau \delta \sim e^{-\alpha \xi}$, тогда как в решении (2), (3) этот профиль $\delta \sim e^{-b \xi^2}$. Однако при $\tau \rightarrow \infty$ количество вещества в этой области становится пренебрежимо мало по сравнению с количеством вещества в области отраженной волны. Из (8) можно легко найти, что

$$\frac{M(\tau)}{M_0} = \frac{1}{\tau}, \quad \tau \geq 1,$$

где $M(\tau)/M_0$ — относительное количество вещества в области падающей волны.

Таким образом, область, носящая отпечаток начальных условий, при $\tau \rightarrow \infty$ исчезает, а область отраженной волны асимптотически совпадает с (2), (3).

Мы полагаем, что решение (2), (3) является также асимптотическим для любых начальных распределений плотности и скорости движения газа. Цилиндрический и сферический случаи, естественно, ничем не отличаются в этом отношении от плоского.

4. В заключение запишем критерий применимости формул изотермического разлета, учитывая лишь процессы так называемого истинного поглощения излучения в газе (8):

$$\frac{1}{\beta} > \frac{l}{\lambda} > \beta, \quad (9)$$

где

$$\beta = \frac{1}{\sigma c} \frac{\rho_0 c_0^3}{\theta}.$$

Температура газового облака θ связана с температурой излучающих поверхностей T при помощи фактора дилуции W ($\theta^4 = WT^4$ (8)).

В (9) λ при $l/\lambda < 1$ определяется как средний пробег поглощения фотонов в разлетающемся облаке по спектру внешнего излучения, при $l/\lambda > 1$ λ — средний росселандов пробег поглощения излучения в облаке при плотности ρ_0 и температуре газа θ .

Критерий (9) получается из того простого соображения, что перепад температур между краем и центром облака должен быть мал. Это означает одновременно, что доля потока лучистой энергии, поглощаемая в разлетающемся облаке и превращающаяся в кинетическую энергию, должна быть мала по сравнению с проходящим через облако потоком лучистой энергии. Кинетическую энергию облака можно легко найти из (2), а проходящий через облако поток лучистой энергии оценивается из элементарных соображений по отдельности для двух предельных случаев: оптически толстого и оптически тонкого облаков. В случае оптически тонкого облака при выводе (9) необходимо также сформулировать дополнительное условие, обеспечивающее фактическое поглощение доли лучистой энергии, равной кинетической энергии разлета облака.

Когда критерий (9) не выполняется, формулы изотермического разлета могут быть полезными в том отношении, что они определяют наискорейший разлет при данных начальной плотности газа в облаке ρ_0 и начальной температуре θ .

За полезные обсуждения вопросов, излагаемых в данной заметке, искренне благодарю А. Д. Сахарова, Ю. А. Романова и И. Н. Михайлова.

Поступило
5 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Куликовский, ДАН, 120, №3 (1958). ² В. П. Коробейников, Е. В. Рязанов, ДАН, 124, № 1 (1959). ³ Е. В. Рязанов, ДАН, 126, № 6 (1959). ⁴ Е. В. Рязанов, ДАН, 126, № 5 (1959). ⁵ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, 4-е изд., 1957. ⁶ К. П. Станюкович, Неустановившиеся движения сплошной среды, 1955. ⁷ Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, 2, 1951. ⁸ В. А. Амбарцумян и др., Теоретическая астрофизика, 1952.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

С. М. БЕЛОНОСОВ

ПЛОСКАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ДЛЯ БЕСКОНЕЧНОЙ ПОЛОСЫ ПРИ ЗАДААННЫХ НА ГРАНИЦЕ НАПРЯЖЕНИЯХ ИЛИ СМЕЩЕНИЯХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 19 XI 1959)

Рассмотрим сперва задачу с заданными на границе полосы смещениями. Требуется найти две функции $\varphi(z)$ и $\psi(z)$, регулярные внутри полосы $-\pi/2 < \operatorname{Im} z < \pi/2$ и удовлетворяющие контурному условию

$$\kappa\varphi(z_1) - z_1\overline{\varphi'(z_1)} - \overline{\psi(z_1)} = -f(z_1). \quad (1)$$

Здесь $z_1 = \xi + i\eta$ — точка контура L ($\eta = \pm \pi/2$, $-\infty < \xi < \infty$); $f(z_1)$ — заданная функция; постоянная κ больше единицы. Отобразив полосу на правую полуплоскость $\operatorname{Re} s > 0$ функцией $z = \ln s$ и обозначив

$$\Phi(s) = \varphi(\ln s), \quad \Psi(s) = \psi(\ln s) + (\ln s + i\pi)s\Phi'(s), \quad s = \sigma + i\tau,$$

$$f_1(\tau) + if_2(\tau) = f(\ln i\tau), \quad A(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_1(\tau) + if_2(\tau)}{i\tau - s} d\tau, \quad (2)$$

приходим к условию (3) на границе правой полуплоскости, которому должны удовлетворять регулярные в ней функции $\Phi(s)$ и $\Psi(s)$:

$$\begin{aligned} \kappa\Phi(i\tau) - \delta(\tau)2\pi\tau\overline{\Phi'(i\tau)} - \overline{\Psi(i\tau)} &= -f_1(\tau) - if_2(\tau); \\ \delta(\tau) &= 1 \text{ при } \tau > 0; \delta(\tau) = 0 \text{ при } \tau < 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Рассуждая далее так же, как в (1), вычисляем $\Phi(s)$:

$$\kappa\Phi(s) = A(s) + \int_0^1 \left[A\left(\frac{s}{t}\right) + A(st) \right] M(t) dt + \int_0^1 \left[\overline{A\left(\frac{\bar{s}}{t}\right)} + \overline{A(\bar{s}t)} \right] N(t) dt; \quad (4)$$

$$M(t) = \frac{1}{\pi^2\kappa^2 t} \int_0^\infty \frac{\cos\left(\frac{x}{\pi} \ln t\right)}{\left(\frac{\operatorname{sh} x}{x}\right)^2 - \frac{1}{\kappa^2}} dx, \quad N(t) = \frac{1}{\pi^2\kappa t} \int_0^\infty \frac{\frac{\operatorname{sh} x}{x} \cos\left(\frac{x}{\pi} \ln t\right)}{\left(\frac{\operatorname{sh} x}{x}\right)^2 - \frac{1}{\kappa^2}} dx. \quad (5)$$

Это решение при $\kappa > 1$ в точности аналогично решению плоской задачи для клина, изученному в (1).

Рассмотрим теперь задачу с заданными на границе полосы напряжениями. В этом случае $\kappa = -1$ и интегралы (5) оказываются расходящимися.

Воспользуемся граничным условием для функций Гурса $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ в форме, предложенной Г. В. Колосовым (2),

$$\varphi'(z_1) + z_1\overline{\varphi''(z_1)} + [\overline{\psi'(z_1)} + \overline{\varphi'(z_1)}] = N - iT; \quad (6)$$

N, T — нормальные и касательные напряжения в точках контура полноты, убывающие на бесконечности и удовлетворяющие условиям статистического равновесия

$$\int_L T d\xi = \int_L N d\xi = \int_L (N\xi - T\eta) d\xi = 0. \quad (7)$$

Полагая

$$\Phi_1(s) = \varphi'(\ln s) = \int_0^\infty u(x) e^{-sx} dx, \quad (8)$$

$$A_1(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{N - iT}{i\tau - s} d\tau = \int_0^\infty F(x) e^{-sx} dx,$$

получаем интегральное уравнение

$$u(x) + \int_0^\infty \frac{\overline{yu(y)}}{(x+y)^2} dy = -F(x). \quad (9)$$

Это уравнение является частным случаем уравнения (3)

$$-xu(x) + \int_0^\infty \frac{\overline{yu(y)}}{(x+y)^2} dy = -F(x) \quad (10)$$

при значении параметра κ , равном -1 . Значение $\kappa = -1$ является характеристическим числом для данного интегрального уравнения (лежит на границе непрерывного спектра), и вследствие этого возникают трудности решения задачи.

Рассматривая интегральное уравнение (10) при $\kappa < -1$, мы получим решение $\Phi(s)$ в виде (4).

Прибавим и вычтем в правой части (4) выражение

$$I(s, \kappa) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \left\{ A_1\left(\frac{s}{t}\right) - \overline{A_1\left(\frac{\bar{s}}{t}\right)} \right\} \int_{-\infty}^\infty \frac{t^{ix/\pi-1} dx}{1 + \kappa + 1/6\kappa x^2} dt =$$

$$- \frac{3}{2\pi\kappa x_1} \int_0^1 \left\{ \left[A_1\left(\frac{s}{t}\right) + A_1(st) \right] - \left[\overline{A_1\left(\frac{\bar{s}}{t}\right)} + \overline{A_1(\bar{s}t)} \right] \right\} t^{x_1/\pi-1} dt,$$

где $x_1 = \sqrt{6(1+1/\kappa)}$.

Вычислим предел $I(s, \kappa)$ при $\kappa \rightarrow -1$ ($x_1 \rightarrow +0$)

$$I(s, \kappa) = -\frac{3}{2\pi x_1} \int_0^\infty \left[A_1\left(\frac{s}{t}\right) - \overline{A_1\left(\frac{\bar{s}}{t}\right)} \right] \frac{dt}{t} =$$

$$- \frac{3}{2\pi^2} \int_0^1 \left\{ \left[A_1\left(\frac{s}{t}\right) + A_1(st) \right] - \left[\overline{A_1\left(\frac{\bar{s}}{t}\right)} + \overline{A_1(\bar{s}t)} \right] \right\} \frac{\ln t}{t} dt + O(x_1).$$

Сходимость последних интегралов обеспечивается убыванием заданных усилий N и T на бесконечности и равенством нулю их главного вектора. В силу этих условий $A_1(\infty) = A_1(0) = 0$.

Докажем, что интеграл при множителе $1/x_1$ тождественно равен нулю. В силу аналитичности по переменной s достаточно провести это доказательство для вещественных значений s . При s вещественном

$$A_1\left(\frac{s}{t}\right) - \overline{A_1\left(\frac{\bar{s}}{t}\right)} = 2i \operatorname{Im} A_1\left(\frac{s}{t}\right),$$

$$\begin{aligned}
\operatorname{Im} \int_0^{\infty} A_1\left(\frac{s}{t}\right) \frac{dt}{t} &= \operatorname{Im} \int_0^{\infty} A_1(\xi) \frac{d\xi}{\xi} = \operatorname{Im} \left[A_1(\xi) \ln \xi \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} A_1'(\xi) \ln \xi d\xi = \\
&= -\operatorname{Im} \int_0^{\infty} A_1'(\xi) \ln \xi d\xi = -\operatorname{Im} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (N - iT) \int_0^{\infty} \frac{\ln \xi d\xi}{(i\tau - \xi)^2} d\tau = \\
&= -\operatorname{Im} \left\{ \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (N - iT) \ln(-i\tau) \frac{d\tau}{\tau} \right\} = \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_L (N - iT) \bar{z}_1 dz_1 \right\} = \\
&= -\frac{1}{2\pi} \int_L (N\xi - T\eta) d\xi = -\frac{\text{гл. момент внешних сил}}{2\pi} = 0.
\end{aligned}$$

Таким образом, переходя к пределу при $\kappa \rightarrow -1$, мы получаем следующую формулу для функции $\Phi(s)$:

$$\begin{aligned}
-\Phi(s) &= A_1(s) + \int_0^1 \left[A_1\left(\frac{s}{t}\right) + A_1(st) \right] \left[M_0(t) + \frac{3 \ln t}{2\pi^2 t} \right] dt + \\
&+ \int_0^1 \left[\overline{A_1\left(\frac{\bar{s}}{t}\right)} + \overline{A_1(\bar{s}t)} \right] \left[N_0(t) - \frac{3 \ln t}{2\pi^2 t} \right] dt.
\end{aligned} \quad (11)$$

В этой формуле

$$\begin{aligned}
M_0(t) &= \frac{1}{\pi^2 t} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{\left(\frac{\operatorname{sh} x}{x}\right)^2 - 1} - \frac{3}{x^2} \right] \cos\left(\frac{x}{\pi} \ln t\right) dx, \\
N_0(t) &= -\frac{1}{\pi^2 t} \int_0^{\infty} \left[\frac{\frac{\operatorname{sh} x}{x}}{\left(\frac{\operatorname{sh} x}{x}\right)^2 - 1} - \frac{3}{x^2} \right] \cos\left(\frac{x}{\pi} \ln t\right) dx.
\end{aligned} \quad (12)$$

Функции $M_0(t)$ и $N_0(t)$ — аналитические и обращаются в нуль при $t = 0$ (см. табл. 1).

Таблица 1

t	$-M_0$	$-N_0$	t	$-M_0$	$-N_0$	t	$-M_0$	$-N_0$
0,0005	0,023	-0,023	0,025	-0,063	0,063	0,25	-0,216	0,123
0,001	0,033	-0,033	0,05	-0,1204	0,1142	0,3	-0,220	0,108
0,002	0,037	-0,037	0,08	-0,158	0,141	0,4	-0,222	0,076
0,003	0,036	-0,036	0,1	-0,174	0,1480	0,55	-0,218	0,035
0,005	0,026	-0,026	0,125	—	0,1514	0,7	-0,212	0,002
0,007	0,0147	-0,0147	0,15	-0,198	0,149	0,85	-0,204	-0,023
0,01	-0,002	0,002	0,2	-0,210	0,139	1,0	-0,1975	-0,042

Институт математики Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Белоносов, ДАН, 131, № 5 (1960). ² Н. И. Мусхелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости, Изд. АН СССР, 1949.
³ С. М. Белоносов, Тр. Воронежск. гос. унив., 27, 30 (1954).

В. М. ДАРЕВСКИЙ и Р. И. КШНЯКИН

УСТОЙЧИВОСТЬ КОНСОЛЬНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ С ПОДКРЕПЛЕННЫМ КРАЕМ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Г. И. Петровым 16 XII 1959)

Рассматривается вопрос об устойчивости консольной круговой цилиндрической оболочки, у которой подвижный край подкреплён упругим кольцом, при действии внешнего давления $q > 0$. Поперечное сечение кольца для простоты изложения считается прямоугольным с основанием a и высотой H . Взаимодействие кольца и оболочки характеризуется усилиями $\bar{T}_1, \bar{S}, \bar{N}_1$ и моментами \bar{M}_1, \bar{H} , действующими в поперечном сечении, отсекающем оболочку от кольца. В докритическом состоянии из этих силовых факторов только \bar{N}_1 и \bar{M}_1 отличны от нуля. При потере устойчивости все они, вообще говоря, не равны нулю и могут быть представлены в виде сумм из основных и дополнительных значений. Прикладывая указанные усилия и моменты в соответствующих направлениях к оболочке и кольцу, можно рассматривать их изолированно друг от друга.

Обратимся сперва к оболочке. Исходя из полных линеаризованных уравнений равновесия, можно получить для дополнительных перемещений u, v, w оболочки уравнения:

$$\Delta^4 u = \left(\nu \frac{\partial^3}{\partial \xi^3} - \frac{\partial^3}{\partial \xi \partial \varphi^2} \right) \Delta^2 w + (1 + \nu)^2 \varepsilon \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{\partial^4}{\partial \varphi^4} \Delta^2 w + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} L_u^{(6)}(w) + \frac{\partial^6 w}{\partial \varphi^6} + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} L_u^{(4)}(w) \right] + \frac{qR}{Eh} \frac{\partial^3}{\partial \xi^3} L_0^{(4)}(w), \quad (1)$$

$$\Delta^4 v = \left[\frac{\partial^3}{\partial \varphi^3} + (2 + \nu) \frac{\partial^3}{\partial \xi^2 \partial \varphi} \right] \Delta^2 w - (1 - \nu^2) \varepsilon \left[\frac{\partial^5}{\partial \varphi^5} \Delta^2 w + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} L_v^{(7)}(w) + \frac{\partial^7 w}{\partial \varphi^7} + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} L_v^{(5)}(w) \right] + \frac{qR}{Eh} \frac{\partial^5}{\partial \xi^4 \partial \varphi} L_*^{(2)}(w), \quad (2)$$

$$\varepsilon \Delta^6 w + \frac{\partial^4}{\partial \xi^4} \Delta^2 w + \varepsilon \left[2 \frac{\partial^6}{\partial \varphi^6} \Delta^2 w + \frac{\partial^8 w}{\partial \varphi^8} + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} L_1^{(6)}(w) \right] + \frac{qR}{Eh} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + 1 \right) \Delta^4 w + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} L_2^{(2)}(w) \right] = 0, \quad (3)$$

где $R\xi$ и $R\varphi$ — криволинейные координаты на срединной поверхности оболочки в осевом и окружном направлениях (у закрепления $\xi = 0$; у стыка с кольцом $\xi = \rho = l/R$; R и l — радиус и длина оболочки); $\varepsilon = h^2/12R^2(1 - \nu^2)$; h — толщина оболочки; E и ν — модуль упругости и коэффициент Пуассона; $\Delta = \partial^2/\partial \xi^2 + \partial^2/\partial \varphi^2$; $L_u^{(6)}, L_u^{(4)}, \dots$ — линейные дифференциальные операторы, у которых порядок совпадает с порядком дифференцирования по φ и равен верхнему индексу. Предполагая, что в рассматриваемом случае (как и для оболочки с закрепленными краями)

$$\partial^2 u / \partial \xi^2 \ll \partial^2 u / \partial \varphi^2, \quad \gamma^2 \nu \partial \xi^2 \ll \partial^2 v / \partial \varphi^2, \quad \partial^2 w / \partial \xi^2 \ll \partial^2 w / \partial \varphi^2$$

это условие, если используются принятые ниже выражения для u, v, w , эквивалентно неравенству $\mu^2 \ll n^2$, которое согласуется с результатами расчетов), и имея в виду, что $\varepsilon \ll 1$, $qR/Eh = \sigma_2/E \ll 1$ (σ_2 — окружное напряжение в оболочке), можно вместо (1) — (3) написать *

$$\partial^2 u / \partial \varphi^2 = -\partial w / \partial \xi + (1 + \nu)^2 \varepsilon \partial^3 w / \partial \xi \partial \varphi^2, \quad (4)$$

$$\partial v / \partial \varphi = w - (1 - \nu^2) \varepsilon \partial^2 w / \partial \varphi^2, \quad (5)$$

$$\varepsilon \left(\frac{\partial^8 w}{\partial \varphi^8} + 2 \frac{\partial^6 w}{\partial \varphi^6} + \frac{\partial^4 w}{\partial \varphi^4} \right) + \frac{\partial^4 w}{\partial \xi^4} + \frac{qR}{Eh} \left(\frac{\partial^6 w}{\partial \varphi^6} + \frac{\partial^4 w}{\partial \varphi^4} \right) = 0. \quad (6)$$

Если при помощи (1), (2) составить выражение $\partial \Delta^4 u / \partial \varphi + \partial \Delta^4 v / \partial \xi$ и пренебречь в нем на основании указанных выше неравенств соответствующими членами; то после сокращения ** на $\partial^5 / \partial \varphi^5$ получим

$$\frac{\partial^3}{\partial \varphi^3} \left(\frac{\partial u}{\partial \varphi} + \frac{\partial v}{\partial \xi} \right) = 2(1 + \nu) \frac{\partial^3 w}{\partial \xi^3} + 2\nu(1 + \nu) \varepsilon \frac{\partial^3}{\partial \xi \partial \varphi^2} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2} + w \right). \quad (7)$$

Заметим, что (7) нельзя вывести из (4), (5) (будет отсутствовать первый член в правой части, имеющий для дальнейшего существенное значение). При выводе (7) использование (4), (5) незаконно по следующей причине. Равенства (4), (5) получены в результате пренебрежения в (1) и (2) членами $\nu \partial^3 \Delta^2 w / \partial \xi^3$ и $(2 + \nu) \partial^3 \Delta^2 w / \partial \xi^2 \partial \varphi$ по сравнению с главными членами $-\partial^3 \Delta^2 w / \partial \xi \partial \varphi^2$ и $\partial^3 \Delta^2 w / \partial \varphi^3$. Но эти главные члены взаимно уничтожаются при составлении выражения $\partial \Delta^4 u / \partial \varphi + \partial \Delta^4 v / \partial \xi$.

Обратимся теперь к уравнениям равновесия кольца для его деформированного состояния, приведенным в (2). Из них используются лишь следующие три:

$$dN/ds - N'\tau_1 + T\kappa_1' + X = 0, \quad dT/ds - N\kappa_1' + N'\kappa_1 + Z = 0, \quad (8)$$

$$dG'/ds - H\kappa_1 + G\tau_1 + N + K' = 0,$$

где, в частности, $\kappa_1' = R^{-1} + R^{-2} d^2 \tilde{u} / d\varphi^2 + R^{-1} d\tilde{w} / d\varphi$ (\tilde{u} и \tilde{w} — перемещения точки осевой линии кольца в радиальном и окружном направлениях; об остальных обозначениях см. (2)).

При потере устойчивости величины $\tilde{u}, \dots; T, \dots; X, \dots$ записываются в виде $\tilde{u}_0 + \tilde{u}, \dots; T_0 + T, \dots; X_0 + X, \dots$, где первые слагаемые — основные («докритические»), а вторые — дополнительные. Изменение компонентов внешней нагрузки X, Z, K', \dots при потере устойчивости в зависимости от изменения формы кольца является существенной особенностью данной задачи по сравнению с задачей об устойчивости кольца под действием фиксированной нагрузки. Выполнение остальных трех уравнений равновесия кольца связано с удовлетворением следующих условий сопряжения: $u = \tilde{u}$, $R^{-1} w_\xi = -\beta$ при $\xi = \rho$, где u — осевое перемещение оболочки, \tilde{u} — соответствующее перемещение кольца, β — угол поворота поперечного сечения кольца. Здесь не делается попытки учесть эти условия (так же как не учитываются обычно граничные условия для осевых перемещений и углов поворота при исследовании устойчивости оболочки с закрепленными краями) и поэтому не приведенные здесь условия равновесия кольца игнорируются. Из (8) получается следующая система линеаризованных уравнений для дополнительных перемещений и силовых факторов кольца:

$$dN/d\varphi + T + T_0 R^{-1} (d^2 \tilde{u} / d\varphi^2 + d\tilde{w} / d\varphi) + RX = 0, \quad (9)$$

$$dT/d\varphi - N + RZ = 0, \quad dG'/d\varphi + RN + RK' = 0.$$

* Без строгого доказательства уравнение (6) было получено А. В. Саченковым (1).

** Такого рода сокращения сделаны и при выводе (4), (5). Они законны, так как дополнительные перемещения должны быть периодическими функциями и будут ниже находиться в тригонометрическом виде.

При этом докритическое напряженное состояние кольцо считается безмоментным, т. е. из величин T_0, N_0, \dots учитывается только T_0 , а остальные принимаются равными нулю. Можно было бы не делать такого упрощающего допущения, но проведенный анализ показал, что это практически не сказывается на результатах решения. Исключая из (7) величины T и N и используя соотношения

$$G' = EIR^{-2}(d^2\tilde{u}/d\varphi^2 + d\tilde{w}/d\varphi), \quad T_0 = -kaRq$$

($I = 1/12 aH^3$ — момент инерции поперечного сечения кольца, $k = \text{const}$) получаем

$$\frac{EI}{R^2} \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d^2}{d\varphi^2} + 1 \right) \left(\frac{d^2\tilde{u}}{d\varphi^2} + \frac{d\tilde{w}}{d\varphi} \right) + kaRq \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d^2\tilde{u}}{d\varphi^2} + \frac{d\tilde{w}}{d\varphi} \right) - R^2(dX/d\varphi - Z) + (d^2/d\varphi^2 + 1)RK' = 0, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} X &= -\bar{N}_1 = -N_1|_{\xi=\rho} = [Eh^3/12(1-\nu^2)R^3](\partial^3\omega/\partial\xi^2 \partial\varphi^2 + \partial^2\nu/\partial\xi^2 \partial\varphi)|_{\xi=\rho}, \\ Z &= -\bar{S} = -S|_{\xi=\rho} = [Eh/2(1+\nu)R](\partial u/\partial\varphi + \partial v/\partial\xi)|_{\xi=\rho}, \\ K' &= -\bar{H} = -H|_{\xi=\rho} = -[Eh^3/12(1+\nu)R^2](\partial^2\omega/\partial\xi^2 \partial\varphi + \partial v/\partial\xi)|_{\xi=\rho} \end{aligned} \quad (11)$$

(S, N_1 и H — дополнительные сдвигающее усилие, перерезывающее усилие и крутящий момент в оболочке). Значение k получается из решения задачи о совместной деформации оболочки и кольца в докритическом состоянии. Имеем:

$$k = (1 + c_1 H/h + c_2)/(1 + c_1 + c_2),$$

где $c_1 = (hR/2\kappa aH)(2 + 6hR^3/\kappa^3 a^3 H)$, $c_2 = (3hR^3/\kappa^3 a^3 H)(2 + \kappa a/R)$,

$$\kappa = [3(1-\nu^2)]^{1/4}(R/h)^{1/2}.$$

Поскольку $\tilde{u} = \omega|_{\xi=\rho}$, $\tilde{w} = v|_{\xi=\rho}$, то (10) можно написать в виде

$$\left[\frac{EI}{R^2} \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + 1 \right) \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial v}{\partial\varphi} \right) + kaRq \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial v}{\partial\varphi} \right) \right]_{\xi=\rho} - R^2(dX/d\varphi - Z) + (\partial^2/\partial\varphi^2 + 1)RK' = 0. \quad (12)$$

Умножив (12) на $\partial^3/\partial\varphi^3$ и используя (4), (5), (7), (11), будем иметь после отбрасывания малых членов:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{H^3}{12hR^2} \frac{\partial^4}{\partial\varphi^4} \left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + 1 \right)^2 \omega + \frac{kRq}{Eh} \frac{\partial^4}{\partial\varphi^4} \left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + 1 \right) \omega - \right. \\ & \quad \left. - \frac{2-\nu}{12(1-\nu^2)} \frac{h^2}{Ra} \frac{\partial^5}{\partial\xi \partial\varphi^4} \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\varphi^2} + \omega \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{h^2}{12(1-\nu^2)Ra} \frac{\partial^3}{\partial\xi \partial\varphi^2} \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\varphi^2} + \omega \right) - \frac{R}{a} \frac{\partial^3\omega}{\partial\xi^3} \right]_{\xi=\rho} = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

(последний член в квадратных скобках равенства (13), существенно влияющий на величину критической нагрузки, обусловлен первым членом в правой части равенства (7)). Положим $\omega = C \sin \mu\xi \sin n\varphi$, удовлетворяя тем самым условию $\omega = M_1 = 0$ при $\xi = 0$ (C — произвольная константа, отличная от нуля; μ — константа, значение которой определяется в процессе решения; n — целое положительное число, большее единицы; указанному ω соответствуют $u = A \cos \mu\xi \sin n\varphi$, $v = B \sin \mu\xi \cos n\varphi$). Тогда из (6) и (13) получаем соответственно:

$$qR/Eh = \varepsilon(n^2 - 1) + \mu^4/n^4(n^2 - 1), \quad (14)$$

$$\frac{qR}{Eh} = \frac{H^3(n^2 - 1)}{12khR^2} + \frac{h^2(2-\nu-n^2)}{12(1-\nu^2)kaR} \frac{\mu}{\text{tg } \mu\rho} + \frac{R}{ka} \frac{\mu^3}{n^4(n^2 - 1) \text{tg } \mu\rho}. \quad (15)$$

Из (14), (15) при выбранном n определяются значение μ и соответствующее собственное значение давления q . Наименьшее из собственных значений q , соответствующих значениям $n = 2, 3, 4$, есть критическое давление $q_{кр}$. Его можно найти, строя при различных значениях n графики величины qR/Eh как функции μ по формулам (14), (15). Пара графиков, построенных соответственно по формулам (14), (15) при одном и том же значении n , пересекаются в одной точке, которая соответствует собственному значению q . Строя для ряда значений n пары указанных графиков и определяя их точки пересечения, находим $q_{кр}R/Eh$ как ординату наинизшей из этих точек. При этом изменение μ ограничивается интервалом $0 < \mu < \bar{\mu} = \pi/\rho$, поскольку при $\mu = \bar{\mu}$ правая часть формулы (15) обращается в $-\infty$, а n не должно превосходить числа \bar{n} , равного критическому значению n в случае абсолютно жесткого кольца, т. е. когда оба края оболочки закреплены в радиальном направлении (соответствующее значение $\mu = \bar{\mu}$). Для оболочки «средней» длины \bar{n} равно целой части числа $2,77N$, $N = (1 - \nu^2)^{1/2} (\bar{R}/l)^{1/2} (R/h)^{1/4}$. Отметим, что получающиеся в результате расчетов значения μ и n , соответствующие $q_{кр}$, согласуются с принятым предположением, что $\mu^2 \leq n^2$.

Если бесконечно увеличивать жесткость кольца, стремя формально a или N к ∞ , то удовлетворение равенства (13) сводится к выполнению условия $\omega|_{\xi=\rho} = 0$ (имея в виду указанное выше выражение для ω), а это означает, что $\mu\rho = \pi$. Тогда на обоих концах оболочки выполняются условия $\omega = 0$, $M_1 = 0$. Если бесконечно уменьшать жесткость кольца, стремя a к 0, а N к h или не изменяя N , то удовлетворение равенства (15), умноженного на a , что равносильно удовлетворению равенства (13), сведется к выполнению условия $\operatorname{tg} \mu\rho = \infty$, откуда $\mu\rho = \pi/2$. Тогда, как это и должно быть на свободном крае, $S - H/R = = N_1 + R^{-1} \partial H / \partial \varphi = 0$ при $\xi = \rho$. В этом случае (когда кольцо отсутствует) для оболочки «средней» длины (когда $\varepsilon^{1/2} \ll (\pi R/l)^2 \ll \varepsilon^{-1/2}$) легко найти $q_{кр} = q_{кр}$ непосредственно, определив минимум по n^2 правой части формулы (14), где полагаем $\mu = \pi/2\rho$ и пренебрегаем единицей по сравнению с n^2 . В результате получаем

$$q_{кр} = [\pi E h^2 / 3 \sqrt{6} (1 - \nu^2)^{1/4} R l] (h/R)^{1/2} \quad (16)$$

(т. е. $q_{кр}$ равно половине критического давления для случая, когда оба конца оболочки закреплены) и соответствующее значение $n = \bar{n}$, равное целой части числа $(2,77/\sqrt{2})N$. Ясно, что для консольной оболочки «средней» длины с подкрепляющим кольцом на подвижном крае практически можно определять $q_{кр}$, строя указанные выше графики в следующих интервалах изменения μ и n : $\pi/2\rho \leq \mu < \pi/\rho$, $\bar{n} \leq n \leq \bar{n}$.

Было проведено экспериментальное исследование устойчивости 20 консольных оболочек со свободным и подкрепленным краем. Все экспериментальные результаты отличаются от теоретических менее чем на 10%.

Полученная формула (16) для оболочки со свободным краем и ее экспериментальная проверка опровергают формулу Н. А. Алфутова ⁽³⁾ (формула (4.9) при $n = 2$).

Поступило
9 XII 1959.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Саченков, Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, № 12, 127 (1958). ² А. Ляв, Математическая теория упругости, М.—Л., 1935.
³ Н. А. Алфутов, Инж. сборн., 22, 120 (1955).

Б. Н. ФРАДЛИН и С. М. ШАХНОВСКИЙ

ПОСТРОЕНИЕ ТЕНЗОРА ГРИНА ДЛЯ ЗАДАЧИ О РАВНОВЕСИИ ПОЛОГОЙ ОБОЛОЧКИ ДВОЯКОЙ КРИВИЗНЫ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 9 VII 1959)

1. Как известно ^(1, 3), при помощи метода Н. А. Кильчевского система функциональных уравнений прямоугольной в плане полой оболочки в перемещениях при произвольных краевых условиях представляется в виде *

$$u_{(i)\beta}(M, N) = v_{(i)\beta}(M, N) - \int_0^a \int_0^b K_{(\beta)}^j(Q, M) u_{(i)j}(Q, N) dx_Q dy_Q + A_{(i)\beta}(M, N). \quad (1)$$

Пользуясь произвольностью регулярной части вспомогательных перемещений, подберем ее так, чтобы операторы $A_{(i)\beta}(M, N)$ аннулировались. Для этого вспомогательные перемещения $\bar{v}_{(i)\beta}^*$ должны удовлетворять условиям закрепления контура оболочки.

Можно убедиться в том, что при жестком закреплении контура оболочки искомым перемещениям $\bar{v}_{(i)\beta}^*$ можно придать вид **

$$\bar{v}_{(i)\beta}^*(M, N) = v_{(i)\beta}(M, N) + \sum_{m, n} z_{mn}^\beta(M) Z_{mn}^i(N); \quad (2)$$

$$v_{(i)\beta}(M, N) = \sum_{m, n} A_{mn}^{(i)\beta} z_{mn}^\beta(M) Z_{mn}^i(N), \quad (3)$$

где

$$Z_{mn}^1(M) = \cos \frac{m\pi x_M}{a} \sin \frac{n\pi y_M}{b}, \quad Z_{mn}^2(M) = \sin \frac{m\pi x_M}{a} \cos \frac{n\pi y_M}{b},$$

$$Z_{mn}^3(M) = \sin \frac{m\pi x_M}{a} \sin \frac{n\pi y_M}{b};$$

$$A_{mn}^{(1)1} = \frac{4\varepsilon}{\pi^2 E h} \frac{\gamma_{mn}}{\omega_{mn}^2}, \quad A_{mn}^{(2)2} = \frac{4\varepsilon}{\pi^2 E h} \frac{\delta_{mn}}{\omega_{mn}^2}, \quad A_{mn}^{(3)3} = \frac{48(1-\nu^2)\varepsilon a^2}{\pi^4 E h^3} \frac{1}{\omega_{mn}^2},$$

$$A_{mn}^{(1)2} = A_{mn}^{(2)1} = -\frac{4(1+\nu)^2\varepsilon^2}{\pi^2 E h} \frac{mn}{\omega_{mn}^2}, \quad A_{mn}^{(\alpha)3} = A_{mn}^{(3)\alpha} = 0;$$

$$\gamma_{mn} = (1-\nu^2)m^2 + 2(1+\nu)\varepsilon^2 n^2, \quad \omega_{mn} = m^2 + \varepsilon^2 n^2,$$

$$\delta_{mn} = 2(1+\nu)m^2 + (1-\nu^2)\varepsilon^2 n^2, \quad \varepsilon = \frac{a}{b};$$

* Здесь и далее $i, j, \beta, \gamma = 1, 2, 3; \alpha = 1, 2; m, n, k, l = 1, 2, \dots, \infty$.

** Можно показать, что операции, производимые в дальнейшем над рядами (2) и (3), правомерны в соответствии с теорией обобщенных функций.

$$\begin{aligned}
z_{mn}^1(M) &= \frac{\beta_m x_M - a}{a} \sin \frac{n\pi y_M}{a}, & z_{mn}^2(M) &= \frac{\beta_n y_M - b}{b} \sin \frac{m\pi x_M}{a}, \\
z_{mn}^3(M) &= \psi_m(x_M) \left[\psi_n - (y_M) - \sin \frac{n\pi y_M}{b} \right] - \psi_n(y_M) \sin \frac{m\pi x_M}{a}; \\
\psi_m(x_M) &= \frac{m\pi}{a^3} x_M (x_M - a) (\alpha_m x_M - a), \\
\psi_n(y_M) &= \frac{n\pi}{b^3} y_M (y_M - b) (\alpha_n y_M - b), \\
\alpha_k &= 1 + (-1)^k, & \beta_k &= 1 - (-1)^k.
\end{aligned}$$

На основании сказанного система (1) преобразуется в систему интегральных уравнений.

$$u_{(i)\beta}(M, N) = \bar{v}_{(i)\beta}(M, N) - \int_0^a \int_0^b \bar{K}_{(\beta)}^j(Q, M) u_{(i)j}(Q, N) dx_Q dy_Q, \quad (4)$$

ядра которых можно представить в форме

$$\bar{K}_{(\beta)}^j(Q, M) = \sum_{m, n} f_{mn}^{(\beta)j}(Q) Z_{mn}^\beta(M). \quad (5)$$

Выражения функций $f_{mn}^{(\beta)j}(Q)$ в связи с их громоздкостью мы не выписываем.

2. Решение системы (4) ищем в виде

$$u_{(i)\beta}(M, N) = \sum_{m, n} [E_{mn}^{(i)\beta}(N) Z_{mn}^\beta(M) + A_{mn}^{(i)\beta} Z_{mn}^i(N) z_{mn}^\beta(M)], \quad (6)$$

где функции $E_{mn}^{(i)\beta}(N)$ подлежат определению.

Подставив (6) в (4) и введя обозначения

$$R_{mnkl}^{(\beta)j} = \int_0^a \int_0^b f_{mn}^{(\beta)j}(Q) Z_{kl}^j(Q) dx_Q dy_Q, \quad T_{mnkl}^{(\beta)j} = \int_0^a \int_0^b f_{mn}^{(\beta)j} z_{kl}^j(Q) dx_Q dy_Q,$$

получим следующую бесконечную систему уравнений относительно иско-
мых функций:

$$E_{mn}^{(i)\beta}(N) + \sum_j \sum_{k, l} R_{mnkl}^{(\beta)j} E_{mn}^{(i)\beta}(N) = A_{mn}^{(i)\beta} Z_{mn}^i(N) - \sum_j \sum_{k, l} A_{kl}^{(i)j} T_{mnkl}^{(\beta)j} Z_{mn}^i(N). \quad (7)$$

3. В случае шарнирного закрепления контура оболочки следует принять

$$\bar{v}_{(i)\beta} = v_{(i)\beta}, \quad \bar{K}_{(\beta)}^j(Q, M) = K_{(\beta)}^j(Q, M) = \sum_{m, n} B_{mn}^{(\beta)j} Z_{mn}^j(Q) Z_{mn}^\beta(M), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned}
B_{mn}^{(\alpha)1} &= B_{mn}^{(\alpha)2} = 0, & B_{mn}^{(1)3} &= -\frac{4\varepsilon k_1}{\pi a} \frac{m\alpha_{mn}}{\omega_{mn}^2}, & B_{mn}^{(2)3} &= \frac{4\varepsilon^2 k_1}{\pi a} \frac{n\beta_{mn}}{\omega_{mn}^2}, \\
B_{mn}^{(3)1} &= -\frac{48\varepsilon\rho_1 k_1 a}{\pi^3 h^2} \frac{m}{\omega_{mn}^2}, & B_{mn}^{(3)2} &= -\frac{48\varepsilon^2 \rho_1 k_1 a}{\pi^3 h^2} \frac{n}{\omega_{mn}^2}, & B_{mn}^{(3)3} &= \frac{48\varepsilon\rho_3 k_1 a}{\pi^4 h^2} \frac{1}{\omega_{mn}^2}, \\
\alpha_{mn} &= \rho_1 m^2 - (\chi - \nu - 2)\varepsilon^2 n^2, & \beta_{mn} &= [1 - (\nu + 2)\chi] m^2 - \rho_2 \varepsilon^2 n^2, \\
\rho_1 &= 1 + \nu\chi, & \rho_2 &= \nu + \chi, & \rho_3 &= 1 + 2\nu\chi + \chi^2, & \chi &= \frac{k_2}{k_1}.
\end{aligned}$$

При этом решение задачи значительно упрощается и компоненты тензора Грина представляются в виде

$$u_{(i)\beta}(M, N) = \sum_{m, n} D_{mn}^{(i)\beta} Z_{mn}^{(\beta)}(N) Z_{mn}^i(M), \quad (9)$$

где коэффициенты $D_{mn}^{(i)\beta}$ определяются из системы уравнений

$$D_{mn}^{(i)\beta} + \frac{a^2}{4\varepsilon} \sum_j B_{mn}^{(\beta)j} D_{mn}^{(i)j} = A_{mn}^{(i)\beta}. \quad (10)$$

В результате вычислений получим

$$\begin{aligned} D_{mn}^{(1)1} &= \frac{4\varepsilon}{\pi^2 E h} \frac{1}{\omega_{mn}^2} \left(\gamma_{mn} + \frac{C m^2 \alpha_{mn}^2}{\Omega_{mn}} \right), & D_{mn}^{(2)2} &= \frac{4\varepsilon}{\pi^2 E h} \frac{1}{\omega_{mn}^2} \left(\delta_{mn} + \frac{C \varepsilon^2 n^2 \beta_{mn}^2}{\Omega_{mn}} \right), \\ D_{mn}^{(3)3} &= \frac{4\varepsilon}{\pi^2 E h} \frac{C}{k_1^2 a^2} \frac{1}{\omega_{mn}^2} \left(1 - \frac{C \theta_{mn}^2}{\Omega_{mn}} \right), \\ D_{mn}^{(1)2} &= D_{mn}^{(2)1} = -\frac{4\varepsilon^2}{\pi^2 E h} \frac{mn}{\omega_{mn}^2} \left[(1 + \nu)^2 + \frac{C \alpha_{mn} \beta_{mn}}{\Omega_{mn}} \right], \\ D_{mn}^{(1)3} &= D_{mn}^{(3)1} = \frac{4\varepsilon C}{\pi E h k_1 a} \frac{m \alpha_{mn}}{\Omega_{mn}}, & D_{mn}^{(2)3} &= D_{mn}^{(3)2} = -\frac{4\varepsilon^2 C}{\pi E h k_1 a} \frac{n \beta_{mn}}{\Omega_{mn}}, \end{aligned}$$

где

$$\Omega_{mn} = \omega_{mn}^4 + C \theta_{mn}^2, \quad \theta_{mn} = \kappa m^2 + \varepsilon^2 n^2, \quad C = \frac{12(1 - \nu^2) a^4 k_1^2}{\pi^4 h^2}.$$

Выражение для прогиба оболочки, находящейся под действием нормальной сосредоточенной единичной силы, найденное В. З. Власовым⁽²⁾, и выражения для компонентов смещений, вызванных действием тангенциальной сосредоточенной единичной силой, найденные М. Мишоным⁽⁴⁾, совпадают соответственно с компонентами тензора Грина $u_{(3)3}$ и $u_{(1)1}$, $u_{(1)2}$, $u_{(1)3}$, определяемыми формулами (9).

Полученные результаты указывают, в частности, на эквивалентность систем интегральных и дифференциальных уравнений равновесия оболочки.

Киевский политехнический
институт

Поступило
18 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. О. Кильчевский, Зб. праць Інст. матем. АН УРСР, 8, 97 (1946).
² В. З. Власов, Общая теория оболочек, 1949. ³ Б. Н. Фрадлин, С. М. Шахновский, Изв. АН СССР, Мех. и машиностр., № 1, 144 (1959). ⁴ М. Мишоноу, Прикл. матем. и мех., 22, в. 5, 691 (1958).

К. И. ГРИНГАУЗ, В. В. БЕЗРУКИХ, В. Д. ОЗЕРОВ и Р. Е. РЫБЧИНСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖПЛАНЕТНОГО ИОНИЗОВАННОГО ГАЗА, ЭНЕРГИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И КОРПУСКУЛЯРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СОЛНЦА ПРИ ПОМОЩИ ТРЕХЭЛЕКТРОДНЫХ ЛОВУШЕК ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА ВТОРОЙ СОВЕТСКОЙ КОСМИЧЕСКОЙ РАКЕТЕ

(Представлено академиком А. Л. Минцем 11 II 1960)

Опыты с трехэлектродными ловушками заряженных частиц были поставлены на 1-й, 2-й и 3-й советских космических ракетах. Наиболее статистически полноценные материалы по рассматриваемым опытам (около 12 000 отдельных замеров коллекторных токов) были получены при полете 2-й космической ракеты. Поэтому далее в основном излагаются данные именно этого полета. Объем полученной информации о работе трехэлектродных ловушек на 1-й космической ракете был существенно меньше; данные с автоматической межпланетной станции (3-й космической ракеты) в настоящее время обработаны лишь частично. Тем не менее, учитывая важность наблюдавшейся повторяемости результатов, ниже будут приведены отдельные ссылки на данные, полученные при полетах 1-й и 3-й космических ракет.

На советской космической ракете, запущенной на Луну 12 IX 1959 г., был поставлен эксперимент по изучению межпланетного ионизованного газа, электронов с энергиями W , большими ~ 200 эв, и корпускулярного излучения Солнца. При помощи радиотелеметрической системы во время полета ракеты регистрировались электрические токи, создаваемые заряженными частицами, попадающими в ловушки, установленные на отделенном от ракеты контейнере с научной аппаратурой. На поверхности контейнера были установлены 4 трехэлектродные ловушки, расположенные по вершинам вписанного в сферу тетраэдра. Каждая ловушка состояла из полусферической внешней никелевой сетки (с радиусом 30 мм), внутри которой находился плоский никелевый коллектор. Между коллектором и внешней сеткой была расположена плоская вольфрамовая внутренняя сетка. Потенциалы электродов ловушек относительно корпуса контейнера были: коллекторов $\varphi_k = -(60 \div 90)$ в, внутренних сеток $\varphi_{g1} = -200$ в; внешние сетки имели соответственно потенциалы $\varphi_{g2} = -10; -5; 0$ и $+15$ в (см. рис. 1).

Основное назначение внутренних сеток — подавление фотоэффекта с коллекторов, возникающего под действием ультрафиолетового излучения Солнца, а также подавление вторичной электронной эмиссии из-за бомбардировки коллекторов электронами и протонами. Внешним сеткам ловушек были приданы различные потенциалы для того, чтобы создать возможность оценки энергий положительных частиц, попадающих в ловушки, и, в част-

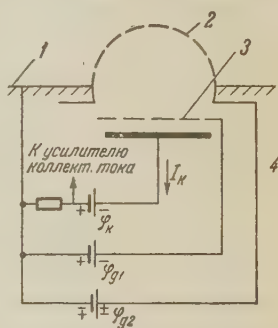


Рис. 1. Схема трехэлектродной ловушки. 1 — корпус контейнера, 2 — внешняя сетка, 3 — внутренняя сетка, 4 — коллектор

ности, для того, чтобы отличать токи, которые могут быть созданы протонами межпланетной стационарной плазмы (с энергиями порядка 1 эв) от токов, создаваемых протонами корпускулярных потоков, имеющих энергии на 3 порядка больше. Электроны стационарной плазмы (с энергиями до единиц электронвольт) и солнечных корпускулярных потоков (с энергиями до 25 эв) не участвуют в создании коллекторных токов ловушек, так как они не могут преодолеть тормозящее поле, создаваемое разностью потенциалов между внутренней и внешней сетками (равной ~ -200 в). Электроны

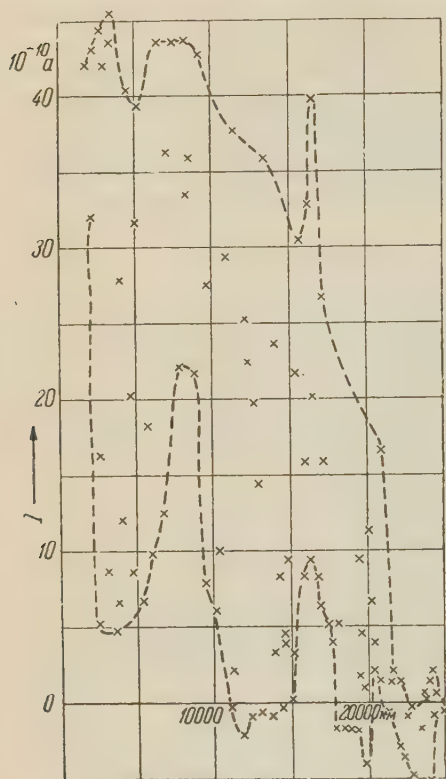


Рис. 2. Значения коллекторных токов, зарегистрированные в ловушке с $\varphi_{g2} = -10$ в на участке $R < 25\,000$ км

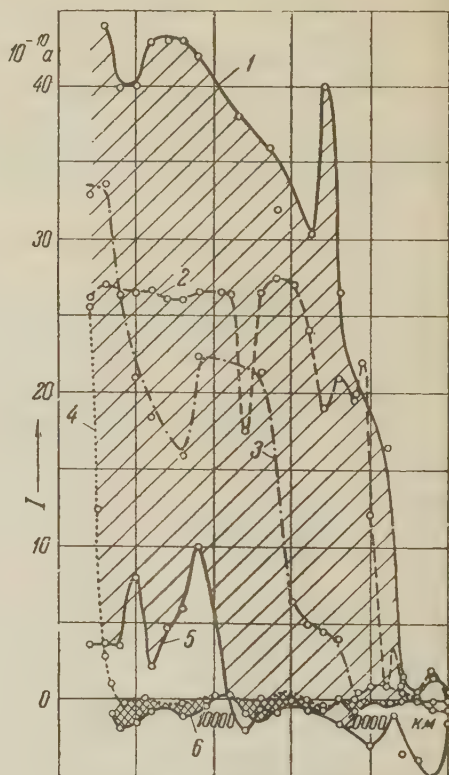


Рис. 3. Границы коллекторных токов на участке $R < 25\,000$ км. Верхние границы: 1 — при $\varphi_{g2} = -10$ в, 2 — при $\varphi_{g2} = -5$ в, 3 — при $\varphi_{g2} = 0$ в, 4 — при $\varphi_{g2} = +15$ в; нижние границы: 5 — общая для ловушек с $\varphi_{g2} = -10$ в; -5 в и 0 в, 6 — при $\varphi_{g2} = +15$ в

же, движущиеся в магнитной ловушке Земли (в так называемом внешнем радиационном поясе), имеющие достаточную энергию для того, чтобы преодолеть тормозящее поле между сетками ловушки, могут создавать отрицательный коллекторный ток.

Следует иметь в виду, что отрицательный коллекторный ток создается также частью фотоэлектронов, эмиттируемых внутренней сеткой при освещении ее Солнцем и попадающих на коллектор под действием электрического поля между этой сеткой и коллектором. Для дальнейшего существенно, что в не освещенной Солнцем ловушке (а ловушки были размещены на контейнере так, что хотя бы одна из них в каждый данный момент находилась в тени) отрицательный ток может быть создан только энергичными электронами, удерживаемыми геомагнитным полем.

При выборе характеристик аппаратуры принимались в качестве наиболее вероятных следующие модели межпланетной газовой среды (согласно имевшимся литературным данным ⁽¹⁻³⁾). А. Имеется стационарная

газовая среда, состоящая в основном из ионизованного водорода с концентрацией $n_i = 5 \cdot 10^2 \div 10^3 \text{ см}^{-3}$, с электронной температурой порядка $10^4 \text{ }^\circ\text{K}$, близкой к ионной температуре. Б. Имеются только спорадические корпускулярные потоки, состоящие из протонов и электронов со скоростями $(1 \div 3) \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ и с концентрациями $n_i \approx 1 \div 10 \text{ см}^{-3}$, иногда доходящими до $n_i \approx 10^3 \text{ см}^{-3}$. Имелась в виду также возможность случая В — одновременного существования А и Б. Ожидалось, что в случае А будет наблюдаться уменьшение величины коллекторных токов I_k при увеличении φ_{g2} и отсутствие положительных токов I_k при $\varphi_{g2} = +15 \text{ в}$. В случае Б положительные значения I_k должны быть одинаковы независимо от значения φ_{g2} . В случае В положительные значения I_k должны наблюдаться во всех ловушках, но убывать при увеличении φ_{g2} .

Усилители коллекторных токов и телеметрическая система обеспечивали возможность регистрации положительных коллекторных токов от 10^{-10} до $50 \cdot 10^{-10}$ а и отрицательных коллекторных токов от 10^{-10} до $15 \cdot 10^{-10}$ а. Мгновенные значения каждого коллекторного тока регистрировались 2 раза в минуту.

Перемещаясь по траектории, контейнер с научной аппаратурой одновременно совершал сложные быстрые вращательные движения. Из-за этого ориентация каждой ловушки относительно вектора скорости и направления на Солнце непрерывно менялась, что вызывало соответствующие колебания коллекторного тока (см. рис. 2). Наибольшие (так же как и наименьшие) значения соответствовали некоторым близким друг к другу ориентациям контейнера. Поэтому изменения значений I_k вдоль траектории, зависящие главным образом от окружающей среды, могут быть описаны при помощи кривых, огибающих наибольшие и наименьшие значения I_k ; при этом влияние вращений контейнера на результаты опыта можно в некоторой степени исключить.

На рис. 3 представлены подобным образом экспериментальные результаты на участке траектории, удаленном от поверхности Земли до 25 000 км, а на рис. 4 — результаты, начиная от удаления 25 000 км до падения контейнера на Луну.

Отсутствие подобия в ходе кривых на рис. 3, по-видимому, объясняется особенностями изменений ориентации различных ловушек относительно вектора скорости сферического контейнера, связанными с различным расположением их на поверхности вращавшегося сложным образом контейнера.

В 2 час. 15 мин. московского времени 13 IX 1959 г., когда контейнер находился на расстоянии $R \approx 190\,000 \text{ км}$ от Земли, радиосвязь с ним с территории СССР была прервана, так как в указанное время он находился над Западным полушарием Земли. После возобновления связи с ним регистрируемых коллекторных токов изменился и до конца эксперимента был таким, как н: последнем участке рис. 4.

Рассмотрение приведенных экспериментальных данных показывает:

1. На расстояниях R от поверхности Земли до 4 земных радиусов обнаружена плазма с температурой не более десятков тысяч градусов. Это следует из отчетливо видного на рис. 2 существенного влияния сравнительно небольших (равных 5 в) отличий друг от друга потенциалов внешних сеток ловушек на величины коллекторных токов и из отсутствия (на расстояниях $R > 3000 \text{ км}$) тока в ловушке с положительным потенциалом внешней сетки. Существование плазмы на указанных удалениях от Земли подтверждается результатами, полученными при помощи 1-й космической ракеты в январе 1959 г. и при помощи 3-й космической ракеты в октябре 1959 г. (в последнем случае до 7000 км, так как на этом расстоянии был прекращен первый сеанс радиосвязи с автоматической межпланетной станцией). Вопросы, связанные с оценками концентрации обнаруженной нами плазмы, а также возможной концентрации межпланетной плазмы (при больших R), выходят за рамки настоящего сообщения и будут рассмотрены отдельно.

2. На участке $55\,000 < R < 75\,000$ км зарегистрирован поток электронов N порядка $10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ с энергиями, превышающими ~ 200 эв. Это следует из того, что за время прохождения контейнером этого участка (более 1,5 час.) во всех ловушках регистрировались только отрицательные токи, что, согласно сказанному выше, возможно только при воздействии энергичных электронов. Существование подобного потока электронов в районе этого участка траектории ракеты подтверждается результатами опыта на 1-й космической ракете в январе 1959 г.

3. Начиная с 9 час. 30 мин. (московского времени) 13 IX 1959 г. до падения контейнера 2-й космической ракеты на Луну зарегистрировано про-

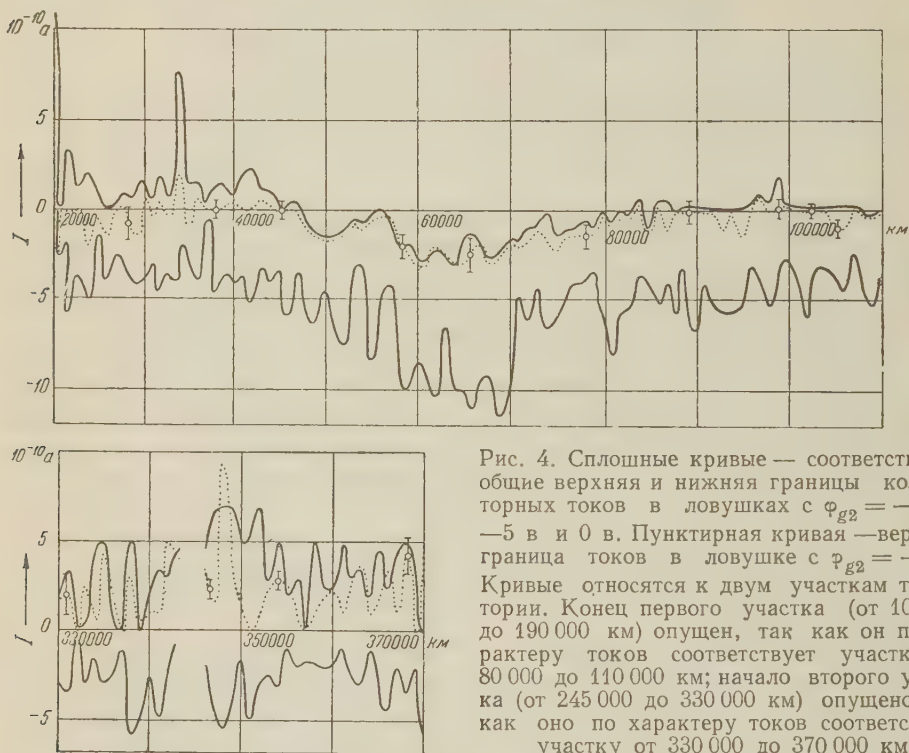


Рис. 4. Сплошные кривые — соответственно общие верхняя и нижняя границы коллекторных токов в ловушках с $\varphi_{g2} = -10$ в; -5 в и 0 в. Пунктирная кривая — верхняя граница токов в ловушке с $\varphi_{g2} = +15$ в. Кривые относятся к двум участкам траектории. Конец первого участка (от 100 000 до 190 000 км) опущен, так как он по характеру токов соответствует участку от 80 000 до 110 000 км; начало второго участка (от 245 000 до 330 000 км) опущено, так как оно по характеру токов соответствует участку от 330 000 до 370 000 км

хождение контейнера в потоке положительных ионов (по всей вероятности протонов) с энергиями, превышающими 15 эв; $N \sim 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Это следует из того, что в указанное время регистрировались примерно одинаковые положительные коллекторные токи во всех четырех ловушках (см. последний участок рис. 4).

Существование в разное время потоков протонов с энергиями, превышающими 25 эв, обнаружено при помощи аналогичной аппаратуры на различных расстояниях от Земли (в частности при $R \sim 125\,000$ км) во время ряда сеансов передачи радиотелеметрических данных при полете автоматической межпланетной станции в октябре 1959 г. Зарегистрированные потоки протонов относятся, по-видимому, к солнечному корпускулярному излучению, впервые наблюдавшемуся, таким образом, в межпланетном пространстве вне магнитного поля Земли.

Радиотехнический институт
Академии наук СССР

Поступило
5 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ве́гг, Н. Сидентопф, Zs. Astrophys., **32**, 1 (1953). ² И. С. Шкловский и Астр. журн., **35**, 557 (1958). ³ L. Вегман, The Observatory, **77**, 187 (1957). ⁴ Сборн. Физика солнечных корпускулярных потоков и их воздействие на верхнюю атмосферу Земли, М., 1957.

В. Г. КАДЫШЕВСКИЙ

К ВОПРОСУ О СПЕКТРЕ МАСС И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ДЛИНЕ В ТЕОРИИ ПОЛЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 28 XII 1959)

§ 1. В современной теории поля не содержится постоянной размерности длины, и поэтому нельзя вычислить массы элементарных частиц. Однако некоторая информация о спектре масс может быть получена уже сейчас. А именно, пользуясь свойствами группы автоморфизмов, можно показать, что если система всех одночастичных амплитуд состояния преобразуется по некоторому неприводимому представлению группы Лоренца, то масса в этой системе — непрерывный параметр ⁽¹⁾.

Будем обозначать неоднородную группу Лоренца через L , а ее элемент через (Λ, a) , где Λ — 4-поворот, a — 4-трансляция. Групповое свойство $(N, b)(M, c) = (\Lambda, a)$ в матричной форме, очевидно, выглядит так:

$$a = b + Mc, \quad \Lambda = MN. \quad (1)$$

Преобразование

$$a_0 = \nu a, \quad \Lambda^0 = \Lambda, \quad (2)$$

где ν — любое вещественное число, с учетом (1), есть автоморфизм L . Пусть $\{|p_{(n)}\rangle\}$, где $p_{(n)}^2 = m_n^2$ — система всевозможных одночастичных состояний. Хорошо известно унитарное представление $T(a)$ подгруппы трансляций из L , по которому преобразуются эти векторы:

$$T(a) |p_{(n)}\rangle = e^{-i(p_{(n)}, a)} |p_{(n)}\rangle. \quad (3)$$

Совершим над L преобразование (2) и найдем вид представления $T^0(a)$:

$$T(a^0) = T(\nu a) = T^0(a),$$

или

$$e^{-i(p_{(n)}, a^0)} = e^{-i(p_{(n)}, \nu a)} = e^{-i(\nu p_{(n)}, a)} = e^{-i(p', a)}.$$

Поскольку представления $T(a)$ и $T^0(a)$ реализуют один и тот же базис в пространстве одночастичных амплитуд, обязательно должно существовать состояние $|p'\rangle$, для которого $p'^2 = \nu^2 m^2$. Тем самым, в силу произвола ν , доказана непрерывность масс частиц системы $\{|p_{(n)}\rangle\}$.

§ 2. Так как непрерывность ν есть неизменное свойство группы L , то в целях построения дискретного спектра масс в теории необходимо заменить L какой-то новой группой. Прделаем это самым простым и экономным образом. Поскольку $\Lambda^0 = \Lambda$, мы не будем трогать чистые 4-повороты, а займемся лишь трансляцией

$$x^{i'} = x^i + a^i. \quad (4)$$

Очевидно, имеются всего две возможности для видоизменения ^(1°) или обобщения ^(2°) преобразования (4).

1°. Точки x^i образуют счетное множество, a^0 и a кратны некоторому «кванту пространства» l . При этом $v = a^0/a$ будет дискретным, но данный вариант все же придется оставить, поскольку любая теория с квантованным пространством — временем в целом неудовлетворительна.

2°. Преобразования (4) трансляции 4-мира являются подгруппой группы трансляций пространства более высокого числа измерений, например 5-мира. Дополнительное 5-е измерение должно обладать таким свойством, которое позволит пользоваться лишь дискретным параметром v и иметь, таким образом, дискретный спектр масс. Тогда нам необходимо выяснить, каким образом можно наиболее разумно ввести 5-е измерение и как наделить его указанным свойством.

§ 3. Если частицы разных масс интерпретировать как различные массовые состояния единого материального поля, то саму массу m можно считать динамической переменной этого поля. Тогда естественно ввести 5-е измерение как координату, канонически сопряженную с m , и писать уравнения движения полей в виде

$$\left(i \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial x_5}\right) \psi = 0, \quad \left(\square + \frac{\partial^2}{\partial x_5^2}\right) \varphi = 0. \quad (5)$$

Так как в (5) нет взаимодействия, спектр масс будет дискретным лишь при условии периодичности полей ψ и φ по x_5 , т. е. 5-я координата должна быть замкнутой с некоторым периодом l (2). В этом случае имеем $m_n = 2\pi n/l$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Если выбрать $l/2\pi = 2r_0 = 5,6 \cdot 10^{-13}$ см (r_0 — «классический радиус» электрона), то получаем окончательную формулу для масс (2, 3)

$$m_n = \frac{137}{2} nm_e \quad (6)$$

(m_e — масса электрона).!

Полагая в (6) $n = 0; 3; 4; 14; 27, \dots$, находим значения масс (в единицах m_e); 0; 205,5; 274; 959; 1849,5, которые близки к массам фотона, μ -, π -, K -мезонов, нуклона и т. д. Электрон в данной схеме должен иметь чисто полевую массу. Любопытно также и то обстоятельство, что в формуле (6) для выписанных частиц четным n соответствуют бозоны, нечетным — фермионы. Если считать это соответствие обязательным для всех промежуточных и более тяжелых частиц, то становится удобным пользоваться разложением Фурье по 5-й координате.

З а м е ч а н и е. Дискретный спектр масс мы получили, считая 5-ю координату замкнутой. Можно доказать, что и параметр v автоморфизма (2) при этом тоже дискретный.

§ 4. Введенное выше 5-е измерение можно назвать аналогом собственного времени частицы (s), поскольку в обычной теории величины m и s обладают большой долей симметрии, присущей канонически сопряженным переменным. В самом деле, если $A = -m \int_{s_0} ds$ — классический интеграл

действия, то, наряду с соотношениями $E = -\partial A / \partial t$, $\mathbf{p} = \partial A / \partial \mathbf{x}$, можно записать равенство $m = -\partial A / \partial s$. Кроме того, для всех частиц всегда $m^2 \geq 0$ и $s^2 \geq 0$, причем, если $m^2 \equiv 0$, то $s^2 \equiv 0$. В пределе «геометрической оптики» ($\hbar \rightarrow 0$) частицы в 5-мире распространяются по характеристическому конусу $t^2 - x^2 - x_5^2 = 0$, т. е. в этом случае x_5 просто равно s . Так как m и S — внутренние параметры частицы, то и x_5 естественно считать не каким-то дополнительным измерением пространства, а внутренней степенью свободы материи, находящейся в точке (\mathbf{x}, t) . К тому же 5-я координата, в отличие от переменных x, y, z , имеет микроскопическую область изменения.

§ 5. Так как всегда $x_5 \leq l$, то при $|\mathbf{x}|, t \gg l$ в квадрате 5-расстояния $S^2 = t^2 - x^2 - x_5^2$ можно пренебречь последним членом; 5-теория переходит при этом в 4-теорию, а период l играет роль «фундаментальной длины». При малых интервалах (высоких энергиях) требования 5-теории сводятся

одновременному рассмотрению всех возможных массовых состояний поля⁽⁴⁾, а значит, и всего многообразия взаимодействий. Учитывая малость 5-й координаты по сравнению с большей частью значений x, t , мы можем усреднить 5-интервал по x_5 ; в результате получается 4-форма $s^2 = x^2 - a^2$ (здесь $a \sim l$), которую нужно считать более подходящей для описания пространства — времени, чем обычный интервал $s^2 = x^2$. Как показано в⁽⁵⁾, в теории с интервалом $s^2 = x^2 - a^2$ нет расходимостей, но зато существуют indefinite плотности некоторых физических количеств и indefinite метрика в гильбертовом пространстве состояний. В рамках изложенного последнее обстоятельство обусловлено незаконностью усреднения по x_5 при малых x^2 .

Автор выражает глубокую благодарность участникам семинара, руководимого Н. Н. Боголюбовым, и М. А. Маркову за плодотворное обсуждение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Wigner, Ann. of Math., 40, 149 (1939). ² П. Кард, ЖЭТФ, 27, 263 (1954).
Nambu, Progr. Theor. Phys., 7, 595 (1952). ⁴ Ю. Б. Румер, Исследования по оптике, М., 1956, стр. 65. ⁵ М. А. Марков, Nucl. Phys., 10, 140 (1959);
А. А. Котар, М. А. Марков, Nucl. Phys., 12, 190 (1959).

А. Х. БРЕГЕР, Б. И. ВАЙНШТЕЙН, Л. С. ГУЗЕЙ, Ю. С. РЯБУХИН
и Н. П. СЫРКУС

ПОГЛОЩЕНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В МАКРОСИСТЕМАХ ОТ ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 17 XII 1959)

Развитие радиационной химии (¹⁻³) ставит на очередь вопросы проектирования и создания полупромышленных и промышленных радиационно-химических аппаратов (⁴⁻⁷). Поглощенная энергия γ -излучения в облучаемой химической системе является в подавляющем ряде случаев основным критерием при определении производительности радиационно-химических аппаратов, их теплового режима, тех или иных радиационно-химических

эффектов и т. п. Расчет поглощенной энергии γ -излучения нужен также и в других областях, связанных с использованием γ -излучения в целях облучения, например в биологии и медицине.

До настоящего времени в литературе не встречалось работ, посвященных определению поглощенной энергии γ -излучения в больших облучаемых объектах. В работах (⁸⁻¹⁰) был проведен лишь приближенный расчет интегральной дозы в шаре, круговом эллиптическом цилиндре от точечного источника γ -излучения, помещенного внутри облучаемого объекта. Этот расчет был сделан путем интегрирования поглощенной дозы по объему без учета многократного рассеяния γ -излучения и, следовательно, не может претендовать на точность.

Вычисление поглощенной энергии γ -излучения в объекте путем интегрирования поглощенной дозы по объему с достаточной точностью невозможно из-за отсутствия в литературе данных по дозовым факторам накопления для объектов конечных размеров. Экспериментальное определение поглощенной дозы в объекте путем интегрирования локальных поглощенных доз по всему объему связано с многочисленными опытами.

В данной работе предлагается иной путь определения поглощенной мощности γ -излучения.

Рассмотрим случай, когда точечный источник помещен внутри поглощающего объекта. Определим поглощенную мощность γ -излучения Q_a как разность между мощностью полного потока энергии γ -излучения источника Φ_0 и мощностью потока энергии γ -излучения, выходящего с поверхности облучаемого объекта Φ . С поверхности поглощающего тела выходит ослабленный поток первичного излучения мощностью Φ_n , а так суммарный поток рассеянного излучения мощностью Φ_p , т. е. $\Phi = \Phi_n + \Phi_p$. Следовательно:

$$Q_a = \Phi_0 - (\Phi_n + \Phi_p).$$

Введем понятие «фактор накопления интегрального потока энергии γ -излучения» B_f , равный отношению мощности суммарного потока эн

и γ -излучения, выходящего с поверхности облучаемого тела, к мощности ослабленного потока энергии первичного γ -излучения, выходящего той же поверхности, т. е.

$$B_{\Phi} = 1 + \frac{\Phi_p}{\Phi_n}. \quad (2)$$

Очевидно, что $B_{\Phi} \geq 1$.

Обозначим $Q_a / \Phi_0 = \eta$, $\Phi_n / \Phi_0 = \varphi_n$, где η — коэффициент полезного действия по γ -излучению; Φ_n — относительная мощность потока энергии первичного ослабленного γ -излучения. Тогда из выражений (1) и (2) получим

$$\eta = 1 - B_{\Phi} \varphi_n. \quad (3)$$

В дальнейшем все расчеты будем сводить к определению φ_n и B_{Φ} , значения которых для данной среды, геометрии облучаемого объекта и источника γ -излучения определяют η , а следовательно, и поглощенную энергию γ -излучения.

Для случая сферического поглощающего объекта, когда точечный источник помещен в центре шара, очевидно, что

$$\varphi_n = e^{-\mu R}, \quad \eta = 1 - B_{\Phi} e^{-\mu R},$$

где R — радиус шара (в см); μ — коэффициент линейного ослабления γ -излучения в веществе (в см⁻¹).

Для случая цилиндрического поглощающего объекта, когда точечный источник помещен на оси цилиндра (см. рис. 1), поглощение γ -излучения можно рассматривать в двух частях цилиндра, разделенных плоскостью, проходящей через точечный источник и перпендикулярной оси цилиндра. Это справедливо для поглощения первичного излучения и, как показали опыты, для поглощения γ -излучения с учетом рассеяния. Поглощенная энергия γ -излучения во всем цилиндре складывается, таким образом, из суммы поглощенных энергий в каждой из частей цилиндра.

Рассмотрим поглощение в одной из частей цилиндра. Для этого определим величину φ_n , складывающуюся из относительных мощностей потока энергии первичного ослабленного γ -излучения, проходящего через боковую (φ_{nb}) и торцовую (φ_{nt}) поверхности данной части цилиндра.

При размерах и обозначениях, указанных на рис. 1:

$$d\varphi_{nb} = \frac{1}{4\pi\rho_1^2} e^{-\mu\rho_1 r} dS_b \cos \varphi,$$

$$d\varphi_{nt} = \frac{1}{4\pi\rho_2^2} e^{-\mu\rho_2 r} dS_t \cos \psi.$$

Интегрирование приведенных выражений и последующее суммирование дает

$$\varphi_n = \frac{1}{2} \left[\int_0^{\text{arc tg } h/r} \frac{e^{-\mu r \sec \varphi}}{\sec \varphi} d\varphi + \int_0^{\text{arc tg } r/h} \frac{e^{-\mu h \sec \psi}}{\text{cosec } \psi} d\psi \right]. \quad (4)$$

Первый член выражения (4) численно интегрировался нами для значений h/r от 0 до ∞ и для значений μr от 0 до 2,5, а второй член был приведен к виду, имеющемуся в таблицах и на графиках.

В зависимости от h/r и $b = \mu r$ построены графики величины $2 \varphi_n$ (см. рис. 2), определяющей относительную мощность потока энергии первичного ослабленного γ -излучения, когда точечный источник помещен на оси в средней плоскости цилиндра. В остальных случаях необходимо брать для каждой части цилиндра соответствующие половинные значения от $2 \varphi_n$, а затем их суммировать.

Для определения величины B_{ϕ} проводилась серия опытов на собранной для этой цели установке. В цилиндрические сосуды разных радиусов помещалось различное количество ферросульфатного дозиметрического раствора. Вдоль оси сосуда закреплялась медная трубка внутреннего диаметра 8 мм и толщиной стенки 1 мм со стеклянным чехлом. Трубка закреплялась так, чтобы источник находился на зеркале раствора. Далее дистанционно поднималась пробка контейнера и при помощи электромагнита препарат Co^{60} (диаметром 6 мм и высотой 6 мм) перемещался из контейнера в трубку. Через некоторое время операции повторялись в обратном порядке, а затем измерялась средняя поглощенная доза.

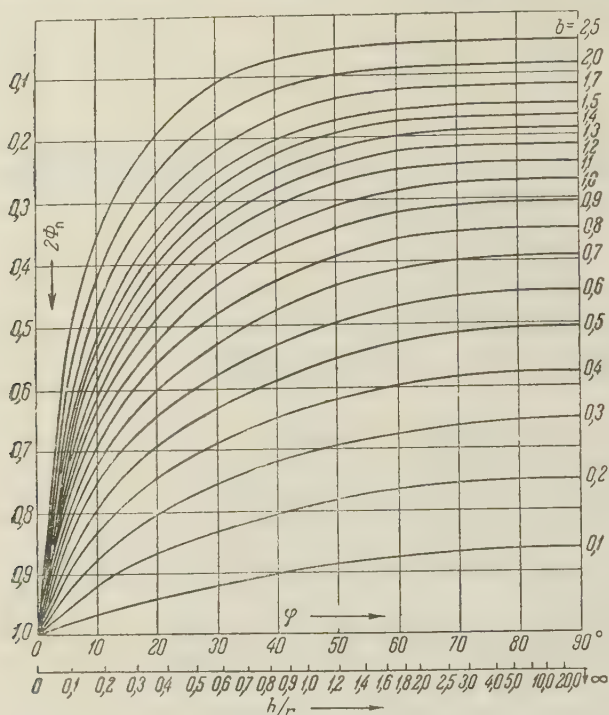


Рис. 2

Для определения активности источника была проведена химическая дозиметрия источника по методике, подробно описанной в (11, 12). Было установлено, что активность источника при нахождении его в трубке соответствовала 1,78 г-экв радия. Таким образом, в данной работе активность препарата и поглощенная энергия в объеме раствора определялись одним и тем же методом — методом химической дозиметрии, что делает полученные результаты более надежными, чем при сочетании различных методов измерений.

По результатам опытов были определены значения опытного к. п. д. по γ -излучению $\eta_{оп}$ для разных сосудов и объемов как отношение произведения средней поглощенной мощности дозы на объем раствора к половинной мощности источника по γ -излучению. Значения $\eta_{оп} = F(\mu r, h/r)$ приведены на рис. 3. По уравнению (3) при $\eta = \eta_{оп}$ можно найти соответствующие значения B_{ϕ} . Для выяснения взаимного влияния (вследствие рассеяния γ -излучения) двух частей цилиндрического поглощающего объекта на величину поглощенной энергии были проведены опыты, в которых источник γ -излучения помещался на середине оси цилиндра, запол-

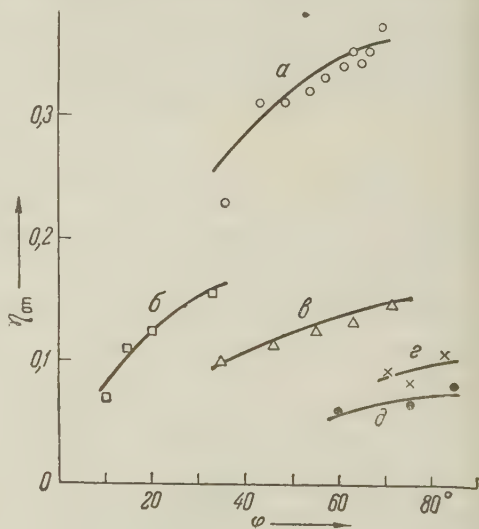


Рис. 3. Радиусы: а — 12 см; б — 8 см; в — 6 см; г — 4 см; д — 3 см

ненного раствором. Эти эксперименты показали, что энергия γ -излучения, поглощаемая в данном случае, равна удвоенному значению энергии, поглощенной в половине объема при помещении источника на торцевой поверхности. Расхождения не превышают точности нашего эксперимента ($\pm 5\%$). Значения B_{ϕ} хорошо укладываются на график зависимости $B_{\phi} = F(h/r, \mu r)$, причем показано, что для данного значения μr величина B_{ϕ} плавно возрастает с увеличением h/r и достигает насыщения при $h/r = \infty$ (см. рис. 4). Найденные значения B_{ϕ} и φ_{π} для цилиндрических сосудов позволяют рассчитывать поглощаемую мощность γ -излучения от точечного источника.

Таким образом, в данной работе определяется не только величина поглощенной энергии, но и значение вновь введенного фактора накопления интегрального потока энергии, который показывает, какая часть излучения выходит из поглощающего объема в виде рассеянного излучения. Величина B_{ϕ} , по-видимому, может быть использована в дальнейшем для расчета поглощенной энергии при других конфигурациях источников излучения и поглощающих объектов.

Пользуемся случаем выразить благодарность Н. А. Краснощековой и Е. Д. Калмыковой за помощь при выполнении данной работы.

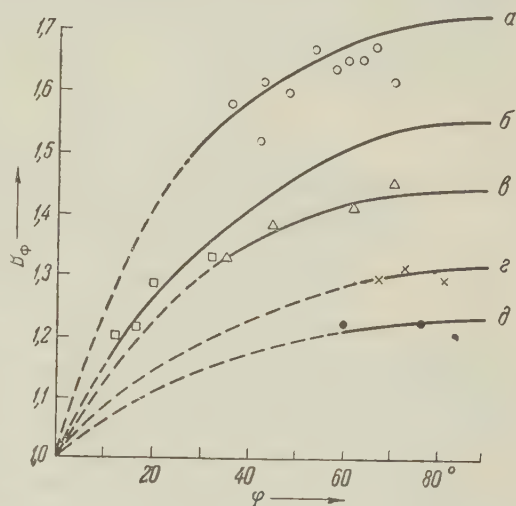


Рис. 4. Обозначения те же, что на рис. 3

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Медведев, Тр. Всесоюз. н.-т. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 4—12 IV 1957, 5, Изд. АН СССР, 1957.
- ² М. А. Проскурин, Хим. пром., № 2, 99 (1959).
- ³ А. В. Топчиев, И. Г. Аладьев, П. С. Савицкий, Атомная энергия, 5, № 3, 321 (1958).
- ⁴ А. Х. Брегер, Проблемы физической химии, в. 1, 1958, стр. 61.
- ⁵ Б. И. Вайнштейн, А. Х. Брегер, Н. П. Сыркус, Хим. пром., № 7 (1959).
- ⁶ Н. П. Сыркус, А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Докл. CW/1/81 на Международн. конф. по использованию больших источников излучения, Варшава, сентябрь 1959 г.
- ⁷ А. Х. Брегер, Хим. пром., № 6, 12 (1959).
- ⁸ F. Bush, Brit. J. Radiology, 19, 14 (1946).
- ⁹ F. Bush, Brit. J. Radiology, 22, 96 (1949).
- ¹⁰ W. V. Mayneord, Brit. J. Radiology, 18, 12 (1945).
- ¹¹ А. Х. Брегер, М. А. Дембровский и др., Проблемы физической химии, в. 2, 1959.
- ¹² Ю. С. Рябухин, А. Х. Брегер, Тр. I Всесоюз. совещ. по радиацион. хим., Изд. АН СССР, 1958, стр. 318.

Б. Я. ПИНЕС и А. Ф. СИРЕНКО

К ВОПРОСУ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА
РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПОД НАГРУЗКОЙ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 15 I 1960)

1. В производившихся до настоящего времени исследованиях долговечности твердых тел под нагрузкой всегда устанавливалось, что в результате пребывания в нагруженном состоянии в телах возникают необратимые изменения, которые, накапливаясь, приводят к разрушению. Непосредственное доказательство необратимости приведено лишь в работах ^(1,2), причем оно относится к испытаниям неметаллических тел — целлулоида и ацетилцеллюлозы. Доказательство состоит в проведении наряду с однократными опытами по разрушению также опытов, в которых время разрыва τ разбивается на два (или более) интервала τ_1 , τ_2 и т. д., между которыми производится снятие нагрузки и осуществляется «отдых» образца. При этом во всех случаях оказывалось, что суммарная долговечность (в среднем) не изменяется при промежуточном отдыхе, т. е. $\tau_1 + \tau_2 + \dots = \tau$.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных о величине долговечности под нагрузкой у металлов, выполненное в последнее время ⁽³⁻⁵⁾, заставляет считать, что весьма вероятным является диффузионный механизм постепенного разрушения под нагрузкой, согласно которому в нагруженном теле идет процесс роста весьма мелких зародышевых трещин путем диффузионного присоединения вакансий кристаллической решетки. Согласно этим заключениям следует ожидать, что у разрушенного тела, если его нагреть до температуры, при которой с заметной скоростью идет диффузия, диффузионным же путем должно происходить «залечивание» разросшихся дефектов или трещин, поскольку наличие их не отвечает равновесию. Ввиду этого представило интерес проверить экспериментально, можно ли путем промежуточного отжига устранить полностью или частично получающиеся дефекты и тем самым удлинить долговечность под нагрузкой.

2. Для опытов служили металлокерамические образцы, спрессованные из чистого медного порошка электролитического происхождения. Образцы прессовались до оптимальной начальной пористости 17—18%, после чего подвергались обжигу в вакууме на протяжении 24 час. при температуре 1050°. Таким путем удалось получить конечную пористость, не превышавшую 3—4%, так что практически образцы можно было рассматривать как сплошные. Размеры образцов: длина 30 мм (рабочая длина 20 мм), сечение $2,5 \times 2,5$ мм² *.

Опыты выполнялись следующим образом. Бралась серия из 35 одинаковых образцов, которые подвешивались под заданной одинаковой нагрузкой (отвечающей выбранному напряжению p), после чего определялась долговечность каждого из образцов τ и строилась кривая $n = n(\tau)$, где n — число образцов, для которых при данной нагрузке (и данной температуре испытания) была получена долговечность τ (точнее, лежащая между τ и $\tau + \delta\tau$

* В средней части образцы имели надрез, служивший для предотвращения удлинения и тем самым для исключения изменения величины p во время нахождения под нагрузкой

ралось $\delta\tau = 5$ мин.). По максимуму этой кривой находилась средняя долговечность $\bar{\tau}$ под напряжением p . Над второй серией из такого же числа 35 образцов производилось испытание на долговечность с промежуточным отжигом. Сперва все образцы подвешивались под нагрузкой (создающей то же напряжение p) на одинаковое для всех образцов время τ_1 , далее по истечении этого времени образцы разгружались и подвергались промежуточному отжигу. После отжига образцы вновь подвешивались под тем же

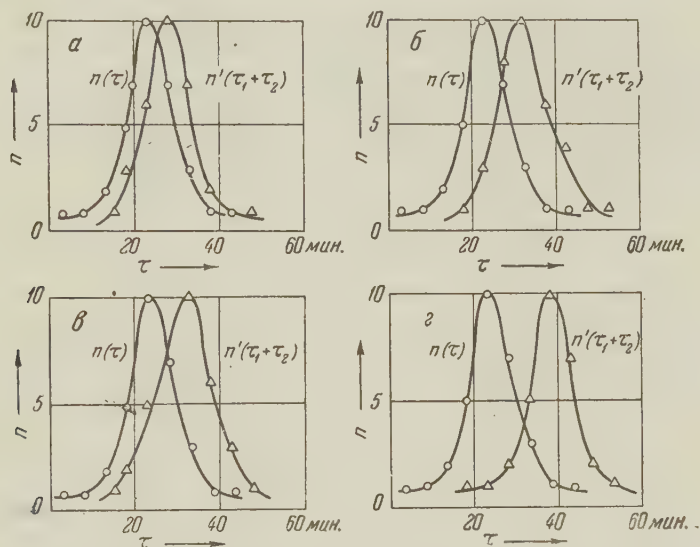


Рис. 1. а — отжиг 10 час. при 600°; б — отжиг 10 час. при 900°; в — отжиг 4 часа при 1040°; г — отжиг 10 час. при 1040°

грузом и определялась долговечность τ_2 после отжига. Строилась кривая $n' = n'(\tau_1 + \tau_2)$, где n' — число образцов, долговечность которых после отжига оказалась лежащей в интервале между τ_2 и $\tau_2 + \delta\tau$ (для этих образцов полная долговечность под нагрузкой составляла $\tau_1 + \tau_2$). По максимуму кривой $n'(\tau_1 + \tau_2)$ находилась $\tau_1 + \tau_2$ — средняя долговечность образца, претерпевшего промежуточный отжиг.

3. На рис. 1 показаны результаты испытания металлокерамических образцов меди на долговечность при комнатной температуре без промежуточного отжига (кривая $n(\tau)$) и в случае промежуточных отжигов при температурах 600, 900 и 1040° (кривые $n'(\tau_1 + \tau_2)$). Во всех случаях $\tau_1 = 15$ мин., $\tau = 22,5$ мин., $p = 28$ кГ/мм². Для случая рис. 1 а (отжиг 10 час. при 600°) отжиг частично восстановил нарушения, возникшие в образце под нагрузкой, ибо хотя величина τ_2 получилась меньше, чем τ , но $\tau_1 + \tau_2 > \tau$.

На рис. 1 б (отжиг 10 час. при 900°) $\tau_1 + \tau_2$ еще более увеличено по сравнению с τ , хотя τ_2 еще не достигает τ . Как показывают данные, приведенные на рис. 1 в и г, промежуточный отжиг на протяжении 4 час. при температуре 1040° приводит примерно к такому же результату, как и отжиг 10 час. при 900°, но после отжига длительностью 10 час. при 1040° возникшие в образцах под напряжением 28 кГ/мм² на протяжении $\tau_1 = 15$ мин. «необратимые» изменения полностью снялись, поскольку оказалось, что величина $\tau_2 = \tau$.

На рис. 2 показаны результаты аналогичных опытов, произведенных над такими же металлокерамическими медными образцами при испытании на долговечность под нагрузкой при температуре 600°. Чтобы сохранить значение $\bar{\tau}$ примерно таким же, как и в предыдущих опытах, к образцам прилагалась нагрузка, составлявшая лишь 1,9 кГ/мм². Длительность

пребывания под нагрузкой до отжига τ_1 по-прежнему составляла 15 мин. Как показывают данные, приведенные на рис. 2, с повышением температуры τ_1 и длительности промежуточного отжига значения долговечности $\tau_1 + \tau_2$ возрастают, приближаясь к $\tau + \tau_1$ (τ_2 при этом приближается к τ). Требуемая для достижения величины $\tau_2 = \tau$ продолжительность отжига

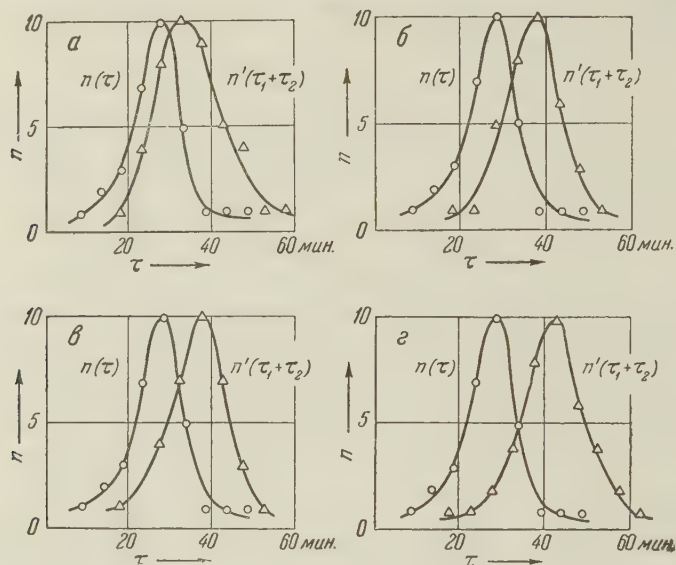


Рис. 2. а — отжиг 10 час. при 900° ; б — отжиг 35 час. при 900° ; в — отжиг 10 час. при 1040° ; г — отжиг 35 час. при 1040°

в данном случае больше, чем в предыдущем, по-видимому, в связи с образованием более крупных очагов разрушения под нагрузкой за время τ_1 при 600° . Здесь для полного залечивания образовавшихся дефектов

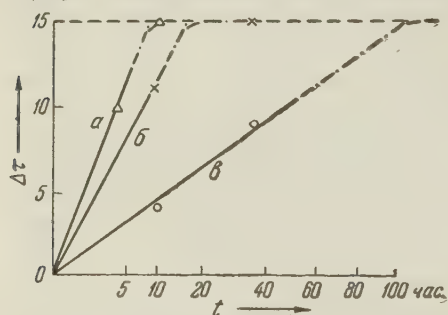


Рис. 3. а — промежуточный отжиг при 1040° , испытание на долговечность при комнатной температуре ($p = 28$ кГ/мм²); б — промежуточный отжиг при 1040° , испытание на долговечность при 600° ($p = 1,9$ кГ/мм²); в — промежуточный отжиг при 900° , испытание на долговечность при 600° ($p = 1,9$ кГ/мм²)

становления исходной долговечности при 600° при указанных условиях). Соответствующее время при температуре отжига 1040° , определенное путем экстраполяции прямой б, составляет $t_2 \simeq 16$ час. Отношение $t_1/t_2 \simeq 7,2$, что практически согласуется с значением отношения D_2/D_1 , где D_2 и D_1 — коэффициенты самодиффузии меди при температурах 1040 и 900° (полагая $D = D_0 e^{-Q/RT}$ и приняв для меди $Q = 48000$ ккал/г-моль, получаем $D_2/D_1 = 8,6$).

Все изложенное показывает, что ожидавшиеся диффузионные процессы залечивания трещин, возникающих в телах под нагрузкой, действительно осуществляются. Тем самым усиливается убедительность всех аргументов, свидетельствующих о диффузионном характере роста трещин под нагрузкой.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
12 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Журков, Б. И. Нарзуллаев, ЖТФ, 23, № 10, 1677 (1953). ² R. N. Howard, Trans. Farad. Soc., 38, 394 (1942); 35, 267 (1943) (цит. по ¹). ³ Б. Я. Пинес, Физ. тверд. тела, 1, 2, 265 (1959). ⁴ Б. Я. Пинес, А. Ф. Сиренко, Физ. тверд. тела, 1, 2, 275 (1959). ⁵ Б. Я. Пинес, А. Ф. Сиренко, ДАН, 129, № 2, 310 (1959).

Г. С. ХОДАКОВ и академик П. А. РЕБИНДЕР

О ВЛИЯНИИ СРЕДЫ НА АМОРФИЗАЦИЮ КВАРЦА В ПРОЦЕССЕ ЕГО МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Показано ^(1,2), что при механическом диспергировании кристаллического кварца образуется аморфный кремнезем, физико-химические свойства которого заметно отличаются от свойств как кристаллического, так и плавленого кварца. Исследованиям свойств аморфизованного кварца посвящен ряд работ ⁽¹⁻⁴⁾, однако влияние на процесс аморфизации условий измельчения, в частности — влияние

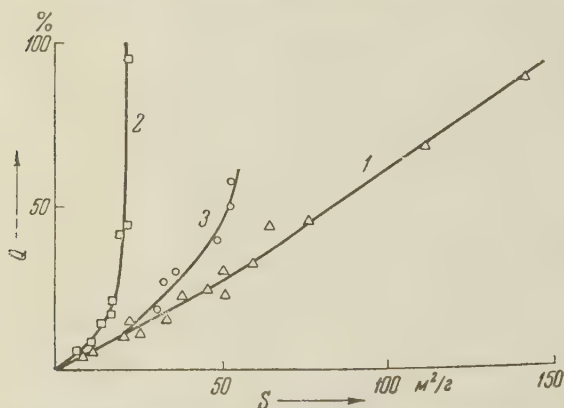


Рис. 1. Сопоставление дисперсности и аморфизации кварца. 1 — помол с 80% воды; 2 — помол в сухом воздухе; 3 — помол с 1,2% воды

среды и связь между процессами диспергирования и аморфизации, остались совершенно неизученными. В значительной мере это обусловлено трудностями дисперсионного анализа тонкомолотых порошков. Так, в работах ^(1,2) было показано, что частицы кварца аморфизованы в основном в поверхностных слоях, однако измерения толщины таких слоев, проведенные различными методами, привели к существенно различным результатам. Опыты, в которых использовались дан-

ные по средним размерам частиц, вычисленным по величинам удельных поверхностей, дали явно завышенные значения. На основании сравнения метода определения удельной поверхности по БЭТ с методом воздухопроницаемости, применявшимся в работах ^(1,2), и с учетом эффекта агрегации при измельчении ⁽⁵⁾ средние размеры частиц в ^(1,2) можно считать завышенными по сравнению с истинными примерно в 4—7 раз, что приводило к такому же завышению толщины аморфизованного слоя.

В наших опытах исследовалась аморфизация кварцевого песка, содержащего не менее 98% кристаллического кварца низкотемпературной α-модификации, при измельчении его в лабораторной эксцентриковой вибромельнице ⁽⁶⁾. Количественное определение аморфизованной фазы в образцах производилось методом дифференциального термического анализа по величине температурного пика β→α превращения при 574° ⁽¹⁾. Дисперсность порошков характеризовалась величиной удельной поверхности, измерявшейся по методу БЭТ, причем все порошки подвергались дезагрегации.

Сопоставление содержания аморфной фазы Q и удельной поверхности тех же порошков S, приведенное на рис. 1, позволяет рассчитать среднюю толщину аморфного слоя на кристаллических ядрах, которая для не очень мелких частиц равна $Q/\rho S$, где ρ — плотность слоя. Как следует из данных рис. 1, толщина аморфного слоя на частицах кварца, измельченного в сухом воздухе, изменяется очень резко от значения, равного примерно 20 Å при грубой дисперсности до нескольких сот ангстрем в случае достаточно длительного измельчения. В противоположность этому при измельчении с водой толщина аморфного слоя остается постоянной, равной 20 Å, в зна-

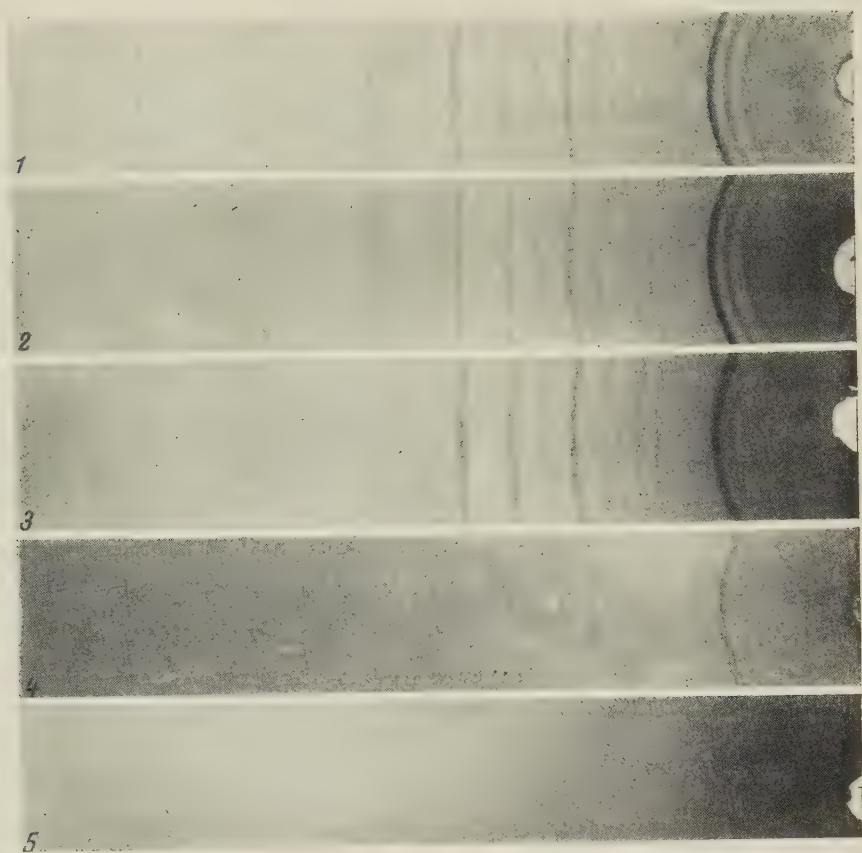


Рис. 2. Рентгенограммы кварца. Продолжительность: 1—8 мин., 2—32 мин., 3 — 64 мин., 4 — 10 час., 5 — 1550 час. помола в вибромельнице

чительном диапазоне дисперсности (до 50—60 м²/г), и несколько возрастает при дальнейшем увеличении дисперсности. Толщина аморфного слоя на крупных частицах, полученных измельчением с 1,2% воды, такова же, как и при помоле с 80% воды, но с увеличением удельной поверхности до 30—50 м²/г она увеличивается довольно резко. Расчеты показывают, что этой дисперсности соответствует поверхностная концентрация жидкости от 1 до 0,5 насыщенного мономолекулярного слоя. Из приведенных данных видно, что толщина аморфного слоя на кристаллах измельченного кварца не остается постоянной, а зависит как от продолжительности измельчения, так и, особенно, от среды, в которой совершается помол.

С целью выяснения механизма аморфизации производилось рентгенографирование порошков кварца различной степени измельчения. Рассмотрение рентгенограмм, представленных на рис. 2, показывает, что с увеличением продолжительности измельчения плотность фона, вызывающего почернение рентгенограмм, постепенно увеличивается, а дифракционные максимумы, характерные для решетки кварца, остаются совершенно четкими, без заметного их расширения. Следова-

тельно, аморфизацию кварца при измельчении нельзя приписать постепенному уменьшению размеров кристаллических зерен, как это имеет место, например, при измельчении графита (^{7,8}). Принимая во внимание, что высокие температуры, необходимые для плавления кварца (1700°), в мельнице не возникают, единственно возможной причиной аморфизации следует считать пластические (необратимые) деформации частиц при их разрушении. Возможно, что пластические деформации возникают в тонких слоях, прилежащих к поверхностям, вдоль которых в момент разрушения сосредоточены наибольшие сдвиговые напряжения. Глубина таких слоев очень мала, во всяком случае не больше толщины аморфного слоя, равной, как указывалось, при грубом помоле 20 Å. В связи с этим роль пластических деформаций при разрушении крупных частиц также очень мала, но возрастает при тонком диспергировании, когда размеры частиц становятся сравнимыми с глубиной слоя пластических деформаций.

Сравнение кривых почернения рентгенограмм плавленого кварца и кварца, аморфизованного в вибромельнице до почти полного уничтожения кристаллической фазы (рис. 3), указывает на известное сходство их структур в смысле полного отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. На этом основании можно полагать, что работа, затрачиваемая на образование аморфной фазы, во всяком случае, не меньше теплоты аморфизации кварца, равной $4,4 \cdot 10^9$ эрг/см³ (⁹). Плотность энергии предельных упругих деформаций кварца при условии отсутствия масштабного упрочнения значительно меньше — примерно $2 \cdot 10^6$ эрг/см³. В пользу того, что при механическом диспергировании масштабное упрочнение не проявляется заметным образом, свидетельствуют, например, очень большие эффекты сред, не уменьшающиеся с увеличением дисперсности (⁵). Этот факт можно объяснить возникновением и развитием в объеме твердого тела при его разрушении под воздействием деформаций, близких к предельным, различного рода опасных дефектов. Чем мельче частицы, тем большее число раз они подвергались таким воздействиям и тем больше накоплено в них дефектов. Это приводит, по-видимому, к установлению некоторой эффективной прочности частиц, не зависящей от их крупности. Из сравнения затрат энергии на

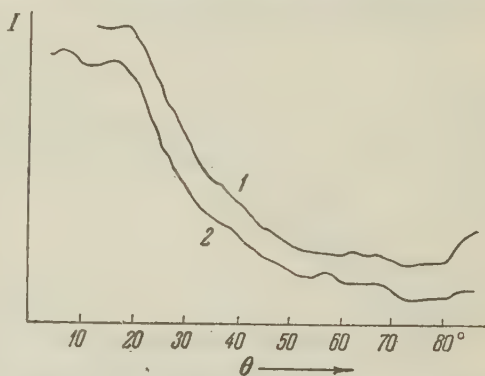


Рис. 3. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновского излучения плавленным кварцем (1) и кварцем, измельчавшимся 1550 час. в вибромельнице (2)

предельные упругие и пластические деформации следует, что при измельчении кварца, размеры частиц которого не превышают примерно 1—2 μ , основным видом затрат энергии становятся затраты на предельное пластическое деформирование, приводящее к его аморфизации.

Как видно из наших опытов, действие среды при измельчении кварца приводит к уменьшению толщины аморфного слоя, а следовательно, и к уменьшению глубины предельных пластических деформаций. В результате этого уменьшается плотность затрат энергии на разрушение частиц и в соот-

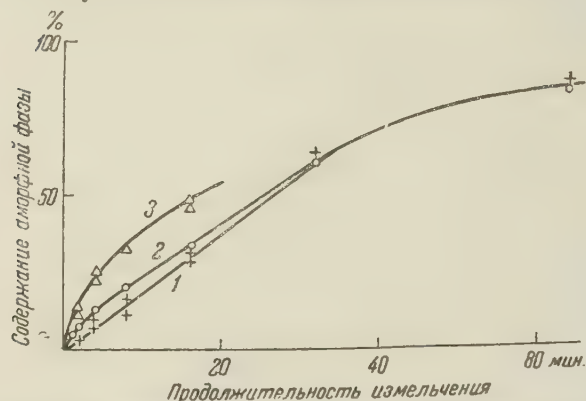


Рис. 4. Кинетика аморфизации кварца. 1—помол с 80% воды; 2 — помол в сухом воздухе; 3 — помол с 1,2% воды

ответствующее число раз увеличивается эффективность диспергирования. Механизм действия воды и других жидкостей, по-видимому, аналогичен охрупчающему действию тонких пленок ртути на цинке^(10, 11). Возможность охрупчающего действия воды следует из факта значительного понижения поверхностной энергии кварца и аморфного кремнезема соответственно с 980 и 416 эрг/см² в вакууме до 275 и 130—80 эрг/см² в воде⁽⁹⁾.

Примерно такое же пони-

жение поверхностной энергии кремнезема имеет место и в ацетоне, бензоле и спирте^(12, 13). Увеличение толщины аморфного слоя при сухом помоле и при помоле с 1,2% воды с увеличением дисперсности (рис. 1) обусловлено, согласно изложенному, увеличением средней глубины предельных пластических деформаций в связи с уменьшением поверхностной концентрации влаги и малых доз жидкости.

Роль среды при измельчении не ограничивается, однако, уменьшением глубины слоя предельных пластических деформаций. Как было показано нами ранее⁽⁵⁾, эффективность диспергирования существенно зависит от поверхностной концентрации молекул воды, что обусловлено изменением механических свойств системы, состоящей из твердых частичек с прослойками жидкости между ними, от толщины таких прослоек. В связи с этим кинетика аморфизации кварца при измельчении его в вибромельнице (рис. 4) также заметно зависит от концентрации воды. Больший по сравнению с мокрым и сухим помолом выход аморфной фазы при измельчении с 1,2% воды объясняется большей эффективностью диспергирования с поверхностной концентрацией жидкости, близкой к одному насыщенному монослою⁽⁵⁾.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1 II 1960

Всесоюзный научно-исследовательский институт
новых строительных материалов

Академии строительства и архитектуры СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. D. Dempster, Р. D. Ritchie, Nature, 169, 538 (1952); J. Appl. Chem., 3, 182 (1953).
- ² J. G. Gibb, Р. D. Ritchie, J. W. Sharpe, J. Appl. Chem., 3, 213 (1953).
- ³ D. W. Clelland, W. M. Cumming, Р. D. Ritchie, J. Appl. Chem., 2, 31 (1952).
- ⁴ Г. С. Ходаков, Э. Р. Плунис, ДАН, 123, 725 (1958).
- ⁵ Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, ДАН, 127, 1070 (1959).
- ⁶ М. И. Аронов, Приборы и техн. эксп., № 1, 153 (1959).
- ⁷ Л. А. Фейгин, В. Н. Рожанский, ДАН, 113, 1102 (1957).
- ⁸ Л. А. Фейгин, ДАН, 127, 313 (1959).
- ⁹ R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, N. Y., 1955; Русск. пер., Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, М., 1959.
- ¹⁰ Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 20, 645 (1958).
- ¹¹ Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, ДАН, 124, 307 (1959).
- ¹² С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1, М., 1948.
- ¹³ Б. С. Швецов, Введение в химию кремния, М.—Л., 1953.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. М. ХРУЩОВ и М. А. БАБИЧЕВ

**СОПРОТИВЛЕНИЕ АБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ И МОДУЛЬ
УПРУГОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

(Представлено академиком А. А. Благовраховым 18 XII 1959)

В результате испытаний на изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы, проведенных авторами (¹⁻⁴), было найдено, что для технически чистых металлов в отожженном состоянии относительная износостойкость прямо пропорциональна твердости, определяемой при вдавливании алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом 136° между противоположащими гранями при вершине:

$$\varepsilon = 0,137 H, \quad (1)$$

где ε — относительная износостойкость, отнесенная к эталонному материалу — свинцово-оловянистому сплаву БМ; H — твердость (в кг/мм^2). Справедливость этой зависимости была проверена на 20 металлах с различными структурами решетки, кроме алмазной.

Для кремния и германия найдена другая зависимость:

$$\varepsilon = 0,012 H, \quad (2)$$

отличающаяся коэффициентом пропорциональности в 11,4 раза меньшим, чем в выражении (1).

Зависимость (2), как установлено нами экспериментально (⁴), применима также к ряду минералов, в том числе к гипсу, кальциту, флюориту, кварцу, топазу и корунду.

Наличие закономерных зависимостей между относительной износостойкостью при абразивном изнашивании и твердостью позволило предположить существование соответствия между относительной износостойкостью и физическими свойствами металлов, в частности модулем упругости. По мнению Б. М. Ровинского (⁵), который сопоставил полученные нами значения относительной износостойкости с величинами модуля упругости по справочным данным, оба эти показателя свойств металлов являются функциями жесткости решетки. Из произведенного им анализа следует, что относительная износостойкость чистых металлов должна быть прямо пропорциональной квадрату модуля упругости.

Соответствие между износостойкостью и модулем упругости было выявлено также в работе Спёрра и Ньюкома (⁶), которые нашли, что величина, обратная износу (определенному при трении об абразивную поверхность), прямо пропорциональна модулю нормальной упругости. Такая зависимость оказалась общей для испытанных ими восьми чистых металлов, одной стали и трех пластмасс. Причину указанного соответствия авторы объясняют механизмом абразивного изнашивания.

Более полное освещение вопроса о соответствии абразивной износостойкости и модуля нормальной упругости для металлов и сплавов, приведенное

ниже, основано на следующих данных. Значения относительной износостойкости металлов экспериментально получены авторами, как указано выше. Значения модуля упругости, определенные динамическими методами, в основном методом биения сопряженных маятников (метод Ролан и Сорель), взяты из работы авторов (7) и из работы Гиле (8). Для тех металлов, модуль упругости которых не был определен в этих работах, были взяты значения, полученные при применении метода колебаний резонансной частоты в работе Кёстера (9) (для серебра, палладия, никеля, кобальта и молибдена) — в работе (10) (для циркония) — в работе (11). Значение модуля нормальной упругости родия и титана взяты из работы (11).

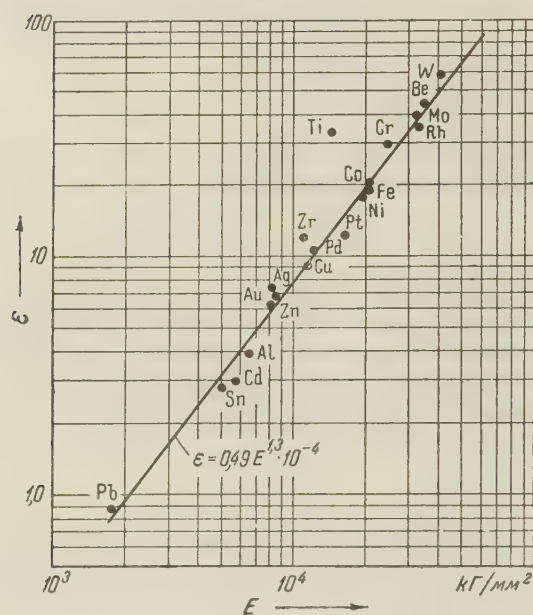


Рис. 1

Для кремния и германия эта зависимость приближенно справедлива (для этих металлов точки на диаграмму не нанесены). К ряду минералов, для которых в литературе имеются данные о величине модуля нормальной упругости (в том числе для каменной соли, кварца, топаза и корунда), также применима зависимость (3).

Соответствие между относительной износостойкостью и модулем нормальной упругости, полученное для технически чистых металлов, наблюдается для двойных сплавов медь — никель, образующих непрерывный ряд твердых растворов, и для двойных сплавов олово — свинец, образующих сплавы с ограниченной растворимостью и эвтектику. На рис. 2 представлена зависимость относительной износостойкости ϵ , твердости при вдавливании пирамиды H и модуля нормальной упругости E от состава для сплавов системы медь — никель и на рис. 3 — зависимость тех же показателей для сплавов олово — свинец. Значения относительной износостойкости и твердости получены в опытах авторов; значения модуля нормальной упругости рассмотренных сплавов взяты из исследования Кёстера и Раушера (12).

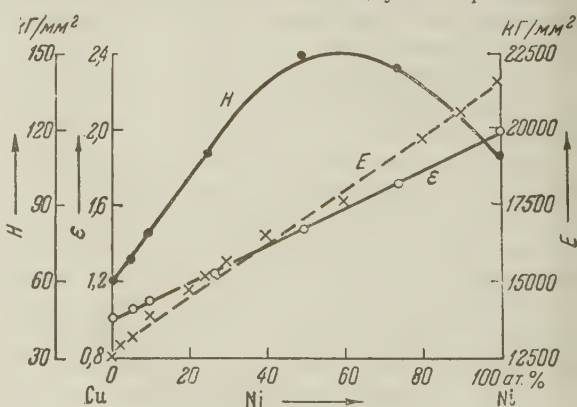


Рис. 2

Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания никеля относительная износостойкость и модуль упругости увеличиваются линейно, тогда как твердость имеет максимум при содержании никеля около 55%. Для сплавов медь — никель нет согласованного изменения относительной износостойкости и твердости, имеющего место для чистых металлов, и в частности для меди и никеля, а наблюдается согласованное изменение относительной износостойкости и модуля упругости.

Из рис. 3 видно, что твердость резко возрастает при добавлении к олову небольшого количества свинца и при добавлении к свинцу небольшого количества олова; для всех остальных сплавов, представляющих собой эвтектику с различным избыточным количеством твердого раствора, твердость изменяется довольно плавно, причем наблюдается перелом при содержании

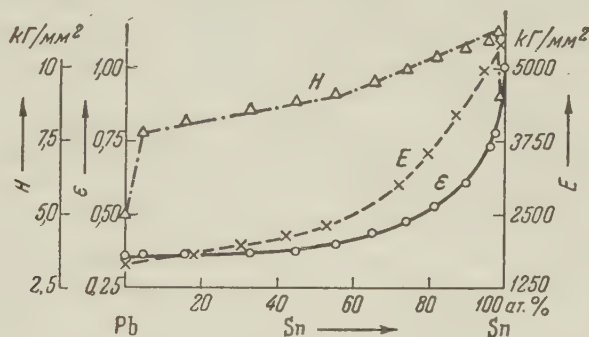


Рис. 3

олова около 53%. Относительная износостойкость совершенно не отмечает тех областей твердых растворов, которые выявляются вблизи чистых металлов методом твердости. На диаграмме видно отсутствие для сплавов олово — свинец соответствия изменения относительной износостойкости и твердости в зависимости от состава и наличие такого соответствия для относительной износостойкости и модуля упругости.

Если данные для относительной износостойкости и модуля упругости сплавов медь — никель и олово — свинец нанести на диаграмму рис. 1, то окажется, что точки для первой серии сплавов ложатся довольно точно на прямую, выражаемую уравнением (3) а точки для второй серии сплавов ложатся вблизи этой прямой.

Сопоставление относительной износостойкости ряда других сложных сплавов (баббиты, латуни, сверхтвердые сплавы) с величиной модуля нормальной упругости показало и для этих сплавов, что уравнение (3) выражает приближенное соответствие между ними.

В наших опытах, изложенных выше, относительная износостойкость и твердость каждого материала определялись на одной и той же поверхности образца, а значение модуля упругости одноименного материала взято из исследований других авторов или получено нами на образцах другой заготовки.

Таким образом, очевидное соответствие между относительной износостойкостью и модулем нормальной упругости выявляется (несмотря на нестрогость сопоставления свойств одноименных материалов разных заготовок) для твердых тел, сильно различающихся типом химической связи, строением решетки и микроструктурой.

Соответствие между износостойкостью при абразивном изнашивании и модулем упругости, даже если это соответствие приближенно, должно иметь большое значение для теории изнашивания и при изыскании новых износостойких материалов. Поэтому целесообразно проведение дальнейших, более широких исследований вопроса, в частности с целью проверки применимости результатов к машиностроительным материалам, не охваченным

проведенными испытаниями. При этом все сопоставляемые показатели свойств должны быть определены для каждого материала на образцах и одной заготовки.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Поступило
1 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Хрущов, М. А. Бабичев, ДАН, 88, № 3, 445 (1953). ² М. М. Хрущов, М. А. Бабичев, Трение и износ в машинах, сборн. IX, Изд. АН СССР, 1954.
³ М. М. Хрущов, М. А. Бабичев, Трение и износ в машинах, сборн. XI, Изд. АН СССР, 1956. ⁴ М. М. Хрущов, М. А. Бабичев, ДАН, 107, № 1, 75 (1956).
⁵ Б. М. Ровинский, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1956). ⁶ R. T. Sprigg, T. P. Newcomb, Proc. Confer. on Lubrication and Wear, London, 1957, p. 269. ⁷ М. М. Хрущов, М. А. Бабичев, Трение и износ в машинах, сборн. V, Изд. АН СССР, 1950.
⁸ L. Guillet fils, Le Génie Civil, 116, № 2 (1940). ⁹ W. Koster, Zs. Metallkunde, 39, N. 1 (1948). ¹⁰ Ю. Ф. Бычков, А. Н. Розанов, Д. М. Скоров, Физика и физико-химический анализ, в. 1, Тр. Инст. цветметзолота им. Калинина, 1957.
¹¹ М. А. Филянд, Е. И. Семенова, Свойства редких металлов, Металлургиздат, 1953. ¹² W. Koster, W. Rauscher, Zs. Metallkunde, 39, N. 4 (1948).

М. М. СИМКИН

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В СИСТЕМАХ С НЕЛИНЕЙНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 16 X 1959)

1. В импульсной системе ⁽¹⁾ с нелинейным импульсным элементом (НИЭ, см. рис. 1) на вход линейной части ЛЧ поступает последовательность модулированных по амплитуде, ширине либо положению импульсов, $z(\bar{t})$, связанных нелинейной зависимостью с дискретными значениями входного сигнала импульсного элемента $u(\bar{t}) = u[n]$. Задача определения периодических режимов в такой системе сводится к рассмотрению неавтономной системы: импульсный элемент размыкает периодически контур системы, в результате частота колебаний в ней оказывается жестко связанной с частотой повторения импульсного элемента. Эта задача решена для нескольких частных случаев ⁽²⁾. В частотном подходе к ее решению получены результаты: 1) в системе с линейной частью, обладающей свойствами низкочастотного фильтра, и 2) с импульсными элементами: а) амплитудным релейным с зоной нечувствительности ⁽³⁾, б) без зоны нечувствительности ⁽⁴⁾ и в) с широтным импульсным элементом ⁽⁵⁾. Определены по первой гармонике периодические движения, частоты которых ω_1 связаны с частотой повторения импульсного элемента $\omega_0 = 2\pi/T_0$ условием

$$N = \frac{\omega_0}{\omega_1} = \frac{2\pi}{\omega_1} \geq 2, \text{ целое.} \quad (1)$$

Нижe изложен частотный подход для приближенного определения периодических движений вида (1) в системе с произвольным амплитудным, широтным либо временным импульсным элементом.

2. Пусть в системе рис. 1 с линейной частью, обладающей свойствами низкочастотного фильтра, установился периодический режим, который на входе импульсного элемента может быть аппроксимирован первой гармоникой частоты $\bar{\omega}_1 = 2\pi/N$, $N \geq 2$, целое (предполагается, что постоянная составляющая в периодическом движении отсутствует; $\bar{t} = t/T_0$ — относительное время):

$$u(\bar{t}) = C \cos\left(\frac{2\pi}{N} \bar{t} + \psi\right), \quad -\frac{\pi}{N} \leq \psi \leq \frac{\pi}{N},$$

или в комплексной форме

$$U = Ce^{i\psi}. \quad (2)$$

При этом на выходе импульсного элемента будет периодическая последовательность импульсов, $z(\bar{t})$, частота которой совпадает с частотой сигнала (2).

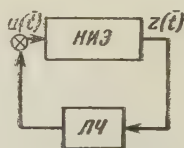


Рис. 1. Система с нелинейным импульсным элементом

Уравнение периодического режима по первой гармонике, согласно методу гармонического баланса ⁽⁶⁾, можно записать в виде

$$\left[1 + W\left(j \frac{2\pi}{N}\right) J^*\right] U = 0;$$

здесь $W(j\bar{\omega})$ — частотная характеристика ЛЧ; $J^* = Z_1 / U$ — эквивалентный комплексный коэффициент усиления НИЭ; Z_1 — комплексная амплитуда первой гармоники на выходе НИЭ. Откуда находим приближенное условие существования периодического режима

$$W\left(j \frac{2\pi}{N}\right) = -\frac{1}{J^*}. \quad (3)$$

3. Комплексная амплитуда первой гармоники реакции импульсного элемента на сигнал (2) может быть представлена суммой вида

$$Z_1 = \sum_{s=0}^{N-1} A_s. \quad (4)$$

Запишем периодическую последовательность δ -функций с периодом T_0 в виде

$$\delta_{T_0}(\bar{t}) = \sum_{s=0}^{N-1} \delta_{NT_0}(\bar{t} - s);$$

здесь

$$\delta_{NT_0}(\bar{t} - s) = \frac{1}{NT_0} \left[1 + 2 \sum_{l=1}^{\infty} \cos l \frac{2\pi}{N} (\bar{t} - s)\right]. \quad (5)$$

Первая гармоника (5) имеет вид

$$a_1(s) = \frac{2}{NT_0} e^{-j \frac{2\pi}{N} s},$$

откуда для (4) имеем

$$Z_1 = \sum_{s=0}^{N-1} \alpha_s K_n \Phi_{\gamma_s} \left(j \frac{2\pi}{N}\right) a_1(s + \beta_s).$$

Здесь $\alpha_s, \beta_s, \gamma_s = F_{\alpha, \beta, \gamma}(u[s])$ — относительные амплитуда (с учетом знака), смещение и ширина s -го импульса; $x_n = F_x(u[n])$ — модуляционная характеристика импульсного элемента; $K_n = \text{const} > 0$ — номинальная амплитуда импульса; $\Phi_{\gamma_s}(j\bar{\omega})$ — комплексный спектр s -го импульса.

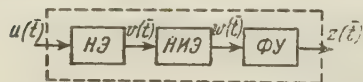


Рис. 2. Амплитудный нелинейный импульсный элемент

Комплексная амплитуда первой гармоники на выходе амплитудного импульсного элемента может быть также записана в виде ряда

$$Z_1 = \sum_{l=-\infty}^{\infty} B_{1+lN}, \quad l = \lambda \left[1 + N - 2E\left(\frac{N}{2}\right)\right], \quad (6)$$

где $B_{1+lN} = \frac{1}{T_0} K_n \Phi_{\gamma} \left(j \frac{2\pi}{N}\right) B'_{1+lN}$; B'_{1+lN} — комплексная амплитуда $(1 + lN)$ -й гармоники реакции на сигнал (2) обычного нелинейного элемента, однотипного по характеристике нелинейности рассматриваемому амплитудно-импульсному элементу.

Представим нелинейный амплитудно-импульсный элемент (рис. 2) в виде последовательного соединения обычного нелинейного элемента НЭ, идеального импульсного элемента НИЭ и формирующего устройства ФУ

с частотной характеристикой $K_H \Phi_Y(j\bar{\omega})$. Идеальный импульсный элемент формирует последовательность мгновенных импульсов, площади которых пропорциональны дискретным значениям входного сигнала $v(\bar{t}) = v[n]$.

Реакция нелинейного элемента на сигнал (2) имеет вид

$$v(\bar{t}) = \frac{1}{2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} B'_{2k-1} e^{j(2k-1) \frac{2\pi}{N} \bar{t}}.$$

Последовательность мгновенных импульсов на выходе идеального импульсного элемента

$$w(\bar{t}) = \frac{1}{2T_0} \sum_{k, l=-\infty}^{\infty} B'_{2k-1} e^{j(2k-1+lN) \frac{2\pi}{N} \bar{t}},$$

откуда комплексная амплитуда первой гармоники

$$W_1 = \frac{1}{T_0} \sum_{l=-\infty}^{\infty} B'_{1+lN}, \quad l = \lambda \left[1 + N - 2E\left(\frac{N}{2}\right) \right],$$

и, окончательно, для (6)

$$Z_1 = K_H \Phi_Y \left(j \frac{2\pi}{N} \right) W_1.$$

Из (6) видно, что комплексная амплитуда первой гармоники на выходе нелинейного амплитудно-импульсного элемента с точностью до постоянного для данного элемента множителя представляет сумму комплексных амплитуд первой гармоники и бесконечного множества высокочастотных составляющих реакции обычного нелинейного элемента на (2).

Существенно, что реакция нелинейного импульсного элемента на синусоидальный сигнал, в отличие от реакции на тот же сигнал обычного нелинейного элемента, зависит не только от амплитуды, но также от частоты и фазы входного сигнала и, кроме того, от формы импульса, частоты повторения и скважности импульсного элемента.

4. Отношения (4) и (6) к (2) определяют эквивалентный комплексный коэффициент усиления НИЭ. Так, из (4)

$$J^*(C, N, \phi, F, \Phi_Y, T_0) = \frac{1}{C} \sum_{s=0}^{N-1} A_s e^{-j\psi}. \quad (7)$$

Для каждого значения частоты $\bar{\omega}_1 = 2\pi/N, N = 2, 3, \dots$, образ правой части уравнения (3) представляет множество значений модуля и фазы частотной характеристики, при которых существует периодическое решение данной частоты. В общем случае — это некоторая область в плоскости амплитудно-фазовой характеристики. В пространстве с координатами: модуль, фаза, частота правая часть (3) представляет совокупность областей, отвечающих различным значениям частоты $\bar{\omega}_1 = 2\pi/N, N = 2, 3, \dots$. Графическое решение (3) состоит в отыскании точек встречи частотной характеристики, изображенной в координатах: модуль, фаза, частота, и указанных областей. Наиболее просто задача решается рассмотрением соответствующих проекций на координатные плоскости. При этом в качестве расчетных используются обычные амплитудно-фазовая, амплитудно-частотная и фазо-частотная характеристики.

5. Определение периодических режимов в системах с амплитудной (и временной) модуляцией удобно проводить, относя формирующее устройство

импульсного элемента к линейной части. Расчетная частотная характеристика при этом принимает вид

$$W_{\Phi}(j\bar{\omega}) = K_{\Pi} \Phi_{\gamma}(j\bar{\omega}) W(j\bar{\omega}),$$

а из выражений (4), (6), (7) исключается множитель $K_{\Pi} \Phi_{\gamma} \left(j \frac{2\pi}{N} \right)$.

6. Аппроксимация периодического сигнала на выходе линейной части первой гармоникой и применение метода гармонического баланса обоснованы лишь при условии, что линейная часть удовлетворяет гипотезе фильтра (7). Это условие может выполняться в импульсных воспроизводящих системах, так как линейная часть последних в силу необходимости удовлетворяет требованию

$$\omega_{\text{ср}} \leq \frac{\omega_0}{2}; \quad (8)$$

здесь $\omega_{\text{ср}}$ — частота среза линейной части. Условие (8) представляет следствие известной импульсной теоремы Котельникова (8).

При выполнении (8) импульсная система близка к непрерывной (1), однако квантование во времени вносит своеобразие в характер протекающих в системе явлений. Описанный выше подход, в пределах ограничений, свойственных приближенным методам, позволяет учесть влияние квантования во времени на характер периодических режимов в системах, удовлетворяющих условию (8).

7. Результаты работы показывают, что задача приближенного определения периодических режимов в системах с нелинейными импульсными элементами решается единообразным путем для различных видов импульсной модуляции и различных видов нелинейностей в импульсных элементах.

Автор выражает благодарность Я. З. Цыпкину за интерес к работе и замечания, сделанные при ее обсуждении и подготовке к печати.

Институт автоматики и телемеханики
Академии наук СССР

Поступило
16 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. З. Цыпкин, Теория импульсных систем, М., 1958. ² R. E. Kalman, Proc. Symposium on Nonlinear Circuit Analysis, 6, 273 (1956). ³ C. K. Chow, AJEE Trans., 71, pt 2, 51 (1954). ⁴ В. П. Казаков, Автоматика и телемеханика, 18, 1, 34 (1957). ⁵ И. В. Пышкин, Конфер. по теории и применению дискретных автоматических систем, Тез. докл., М., 1958. ⁶ Л. С. Гольдфарб, Автоматика и телемеханика, 8, 5, 349 (1947). ⁷ М. А. Айзерман, И. М. Смирнова, Сборн. памяти А. А. Андропова, Изд. АН СССР, 1955, стр. 77. ⁸ А. А. Харкевич, Очерки общей теории связи, М., 1954.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, И. Д. САМУСЬ и академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЗОТНОКИСЛОГО
РОДАНОПЕНТАММИНКОБАЛЬТА $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$**

Соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ было синтезировано по методике Вернера — Мюллера (1). Кристаллы, выращенные из водного раствора путем медленной кристаллизации при комнатной температуре, представляли собой правильные октаэдры оранжево-красного цвета. Совершенную правильность октаэдров подтвердило и гониометрическое исследование 10 кристаллов. Если первоначальной целью рентгеновского исследования было выяснение вопроса, через какой атом роданогруппа присоединяется к атому кобальта, то в связи с результатами геометрического анализа возник еще более важный вопрос о согласовании октаэдрического комплекса из 5NH_3 и NCS с кубической симметрией целого.

Рентгенографическое исследование — лауэграммы, рентгенограммы качания и развертки четырех слоевых линий вращения вокруг 4-ной оси (кфогрaммы) — полностью подтвердило принадлежность кристаллов к старшему лауэвскому кубическому классу $O_h = \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m} = m\bar{3}m$. Кроме интегральных погасаний, отвечающих гранецентрированной решетке Браве (h, k, l одинаковой четности), какие-либо иные детализирующие указания отсутствовали. Таким образом, возможными федоровскими группами симметрии явились симморфные: $O_h^5 = Fm\bar{3}m$, $O^3 = F432$ и $T_d^2 = F4\bar{3}m$.

Ребро элементарного куба $a = 10,73 \pm 0,02$ Å. Пикнометрически определенная (с отсасыванием воздуха) плотность кристаллов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ равна $\delta = 1,766$. Отсюда вытекает, что в элементарном кубе содержится 4 формульные единицы («молекулы») указанного состава.

Наименьшая кратность во всех трех указанных федоровских группах также равна 4, и все соответствующие положения частные без параметров; таким образом, без сомнения, можно было считать атом Co находящимся в начале кубической ячейки. Наличие еще одной системы 4-кратных положений во всех этих группах позволяло думать, что в этих положениях будет находиться один из атомов роданидного радикала, вероятнее всего S. Атомы Co и S при этом располагаются как Na и Cl в структуре каменной соли. 20 групп NH_3 могут располагаться вокруг 4 атомов Co по октаэдрическому закону с использованием 24-кратных положений (на координатных осях), которые характерны также для всех 3 рассматриваемых групп, причем эти позиции занимаются атомами N из NH_3 статистически с вероятностью $5/6$, и можно было надеяться, что остающаяся $1/6$ положений будет занята атомами N из роданидного радикала. Для 8 групп NO_3 , точнее для центрального атома N, наиболее вероятными являются 8-кратные положения в центрах всех октантов элементарного куба.

Все развертки (0, 1, 2, 3) слоевых линий были получены на Mo-излучении. Интенсивности оценивались при помощи шкалы марок почернения в относительных единицах и исправлялись на поляризационный и кинематический факторы. Фактор поглощения не вводился, чему оправданием являлась изопериодичность и относительная изометричность кристаллов при

незначительных размерах (0,2 мм). Неучтенный температурный фактор до некоторой степени компенсирует абсорбционный.

Полученные значения $|F|^2$ были использованы для построения патерсоновских проекций $P_0(xy)$, взвешенных (условных) проекций $P_n(xy)$ и также линейных и плоскостных (харкеровских) разрезов через трехмерную функцию Патерсона.

Согласной чертой всех проекций (на рис. 1 воспроизведена проекция $P_1(xy)$) были пики на ребрах элементарного куба на расстоянии 1,90 Å от

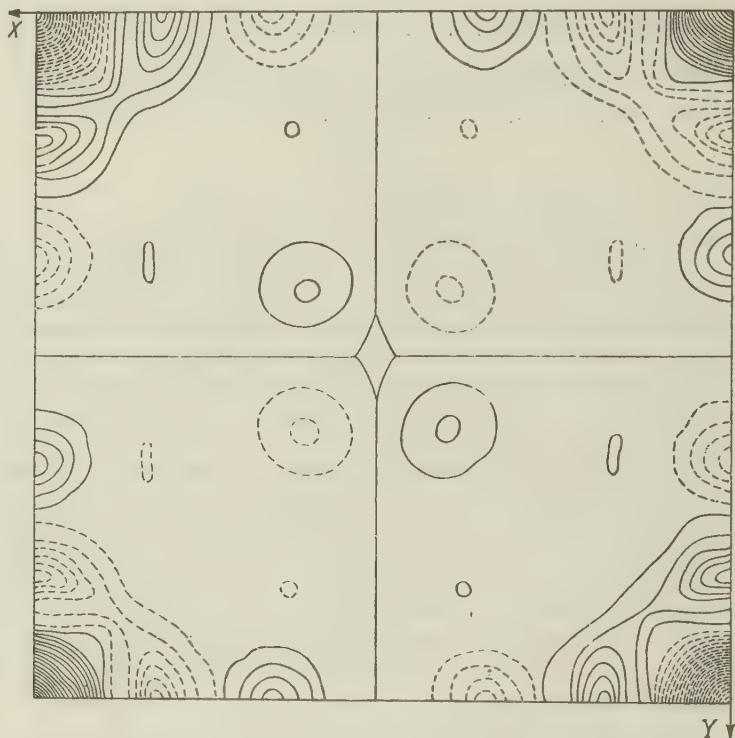


Рис. 1. Взвешенная проекция $P_1(xy)$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ (пунктиром обозначены области отрицательных высот)

атома Co, отвечающие октаэдрической координации вокруг центрального атома 5 аддендов NH_3 , к которым вероятно присоединяется и 6-й атом N из группы NCS. Указанное расстояние соответствует сумме ковалентных радиусов и тому значению вектора Co — N, который имеется в литературе (3-5).

Что касается атома серы, точнее пика, отвечающего вектору Co — S, то он прячется (при расположении, подобном Na — Cl в структуре каменной соли) на проекции $h0l$ под повторяющимся начальным пиком в $1/200$ и $01/20$ (в соответствии с F -решеткой), но одинаково хорошо выступает на нулевом харкеровском разрезе и на двух взвешенных условных проекциях $h1l$ и $h2l$ и притом (на последних) в разных «цветах» (двухцветная симметрия условных проекций) на расстоянии от атома Co, равном 4,6 Å, что хорошо соответствует обоим приводимым расстояниям Co(Ni) — (NC)S = 4,7—4,8 Å, если учесть, что последовательность связей Co — N — C — S не обязательно совпадает с одной прямой (2, 5).

Таким образом, приходится заключить, что атомы S занимают не частные — без параметров — положения $m\bar{3}m$, но они распределены статистически вокруг пустующих 4-кратных положений по 24-кратным позициям.

Представляется любопытным, что эффективное малое Z, приходящееся на $1/6$ атома S, все же оставляет этот атом почти столь же видимым, как не-

разделенные ($5/6$) атомы N. Вероятно, допустимо предположение, что атом несколько расплывается за счет необходимости разделения трех (из 7) электронов с атомами H из группы NH_3 . Вряд ли таково было бы положение, если бы ближайшим к Co был атом S.

Итак, патерсоновские проекции структуры с тяжелым атомом Co в наложении координат приводят к заключению, что октаэдрический комплекс в данном пентаминроданиде составлен из 5 групп NH_3 и одной группы NCS, распределенных статистически по 6 вершинам октаэдра вокруг Co. Сама группа NCS вытянута вдоль координатных осей к центру ребра a . (В отношении атомов Co в центрах граней куба группа NCS может быть вытянута к центру элементарного куба.)

Атомы S располагаются не точно в позициях $1/2, 1/2, 1/2$, $1/2, 0, 0$, $0, 1/2, 0$, $0, 0, 1/2$, а вокруг них статистически по 6 позициям, отходя на $0,9 \text{ \AA}$.

Расстояние Co — N(H_3) равно $1,90\text{--}1,95 \text{ \AA}$. Расстояние вдоль ребра равно $4,6 \text{ \AA}$, против обычно указываемого $4,7\text{--}4,8 \text{ \AA}$; но неясно, будут ли эти три связи Co — N — C — S лежать на одной прямой.

О группах NO_3 из второй координационной сферы. Если рассматривать комплекс NO_3 как целое, то для него кажутся подходящими 8-кратные положения в центре 8 октантов ячейки при симметрии O_h и O . Неопределенность (статистика) расположений в группе NCS атомов C и S делает неопределенным и расположение атомов O вокруг N, а атомы N имеют возможность находиться в точках $1/4, 1/4, 1/4$ и т. д., что как будто и следует из проекции $P_0(xy)$. Однако на условной (взвешенной) проекции $h1l$ весьма четкий пик $1/4, 1/4, 1/4$ разбивается на 4 пика, окружающие точку $1/4, 1/4, 1/4$ по вершинам тетраэдра (разные «цвета» на условной проекции $h1l$). Сравнение цветов (знаков $+$ и $-$) указывает, что если атом статистически занимает 32-кратные позиции, то он находится при этом как и следует ожидать) дальше от Co и ближе к атому S. Расстояние Co — N(O_3) получается равным $5,3 \text{ \AA}$, что представляется хорошо согласующимся суммой: «радиус первой сферы» ($2,0+1,3$) плюс радиус уплощенной группы NO_3 ($1,3+0,6$). Расстояние $(\text{O}_3)\text{N} - \text{S}$ (центр октаэдра из шести $1/6\text{S}$) составляет $\sim 4,0 \text{ \AA}$ ($1,3+0,6+1,9=3,8$).

Молдавский филиал Академии наук СССР
Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
26 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. W e r n e r, H. M ü l l e r, Zs. anorg. Chem., **22**, 106 (1900). ² Г. С. Жданов, В. Звонкова, ЖФХ, **24**, 1339 (1950). ³ М. А. Порай-Кошиц, Э. К. Юхно, Докл. Академии наук СССР, **157**, 103 (1957). ⁴ Э. К. Юхно, М. А. Порай-Кошиц, Кристаллография, **2**, 239 (1957). ⁵ М. А. Порай-Кошиц, Докторская диссертация, Инст. кристаллографии АН СССР, 1960.

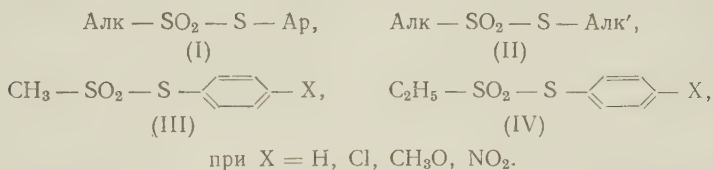
Б. Г. БОЛДЫРЕВ

СИНТЕЗЫ И ПРОТИВОМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРИЛЭФИРОВ МЕТАН- И ЭТАНТИОСУЛЬФОКИСЛОТ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 29 XII 1959)

Ароматические эфиры (I) алкантиосульфокислот до сего времени в литературе не описаны. Между тем они могут представлять практический интерес в силу того, что родственные им соединения (II) обладают зачастую высокой противомикробной активностью, особенно по отношению к фитопатогенным бактериям и грибам, а также проявляют при этом свойства стимуляторов развития растений (¹).

По этой причине в настоящей работе мы решили синтезировать первые представители этой группы соединений — арилэфиры III и IV метан-этантосульфокислот — и изучить их противомикробные свойства



Получение эфиров (I) проводилось нами взаимодействием натриевых солей алкансульфиновых кислот с сульфенхлоридами по реакции



Необходимые для этого сульфинаты готовились по известной методике (²) переводом соответствующих сульфохлоридов действием цинковой пыли вначале в цинковые соли, а затем обработкой их карбонатом натрия в натриевые соли. Последние тщательно высушивались в вакууме перед их использованием; в случае гигроскопичного метансульфината натрия применялись необходимые меры предосторожности против попадания влаги на реакцию массу при получении эфиров (измельчение соли под слоем абсолютного четыреххлористого углерода и др.). Применение серебряных солей сульфиновых кислот вместо натриевых не давало заметного эффекта, особенно если учесть некоторую потерю продуктов при переводе натриевых солей в серебряные; по этой причине от применения последних мы отказались сразу после первых же опытов.

Аренсульфенхлориды получались обычным путем (³⁻⁵) — действием азобразного хлора на растворы тиофенолов или дисульфидов в абсолютном эфире или четыреххлористом углероде. При использовании для этой цели тиофенолов раствор последних в четыреххлористом углероде прибавлялся при охлаждении к четыреххлористому углероду, насыщенному хлором в эквимольном количестве, с дальнейшим удалением растворителя перегонкой остатка в вакууме.

Бензолсульфенхлорид и *n*-хлорбензолсульфенхлорид были выделены нами в чистом виде; *n*-метоксибензолсульфенхлорид получен по аналогичной методике в виде красно-бурой маслянистой жидкости, не перегоняю-

щейся в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} мм, что заставило нас пользоваться его без дополнительной очистки, непосредственно после отгона четыреххлористого углерода в вакууме. *n*-Нитробензолсульфенхлорид получен действием газообразного хлора на эфирную суспензию *n,n'*-динитродифенилдисульфида с дальнейшим удалением избыточного хлора и выделением кристаллического продукта; дополнительной очистке этот сульфенхлорид перед использованием также не подвергался.

Наши попытки получить *n*-ацетиламинобензолсульфенхлорид успеха пока не увенчались: действие газообразного хлора на *n,n'*-диацетилдиаминодифенилдисульфид, равно как и действие хлора на *n*-ацетиламинотиофен, дает ничтожные выходы очень загрязненного сульфенхлорида; применение последнего для синтеза эфиров не позволяет в дальнейшем выделить конечные продукты в чистом виде. Как известно ⁽⁶⁾, подобные же результаты дает и действие брома на тот же дисульфид. Реакция получения эфиров проводилась в среде абсолютного бензола или четыреххлористого углерода при одновременной загрузке сульфината и сульфенхлорида. Реакция вначале часто шла весьма энергично, с большим выделением тепла; окрашенный раствор быстро обесцвечивался. Затем реакционная масса нагревалась на водяной бане в течение 2—3 час. и фильтровалась от осадка солей. Растворитель отгонялся в вакууме, остаток закристаллизовывался при охлаждении смесью льда с солью и очищался перекристаллизацией из спирта до постоянной температуры плавления. Излишний, даже незначительный перегрев, а также длительность нагревания как при отгонке растворителя от сульфенхлоридов, так и при удалении его после образования конечного продукта резко сказывались на чистоте последнего и зачастую приводили к получению некристаллизующихся остатков, видимо за счет частичного разложения сульфенхлоридов. В случае применения избытка сульфината по отношению к сульфенхлоридам (1,3 : 1,0 в молях) выходы эфиров и чистота заметно повышались. Последнее особенно важно, когда сульфенхлориды применялись не в чистом виде, так как необходимость многократной очистки конечных продуктов резко снижала их выходы. Полученными эфиры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Арилэфиры метан- и этантиосульфокислот Алк — SO₂ — S — Ар

Алкил	Арил	Т-ра пл., °C	Содержание серы, %		Выходы * от теоретич., %
			вычислено	найденно	
CH ₃	C ₆ H ₅	85—86	34,06	34,12; 34,18	56,7
	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	102—103	28,80	28,62; 28,96	46,1
	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	78—79	29,38	29,33; 29,46	50,0
	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	148—149	27,49	27,35; 27,45	48,3
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	52	31,70	31,94; 31,90	40,9
	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	55—56	27,09	27,15; 27,21	49,3
	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	38—39	27,60	27,45; 27,58	52,5
	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	85	25,93	25,80	46,8

* Выходы эфиров могут быть повышены извлечением дополнительных количеств этих соединений из маточников.

Все эти соединения представляют собою бесцветные кристаллические вещества, и лишь *n*-нитрофениловые эфиры имеют бледно-палевую окраску. Они хорошо растворимы в бензоле, спирте, эфире, ацетоне и других органических растворителях, очень плохо растворимы в воде.

Результаты изучения противомикробной активности этих соединений представленные в табл. 2, показали *, что арилэфиры метан- и этантио-

* Противомикробные свойства эфиров тиосульфокислот изучались Институтом микробиологии им. Д. К. Заболотного АН УССР; выражаем нашу признательность В. Г. Дуботко, Б. Е. Айзенман и С. И. Зелепухе за выполнение этих исследований.

сульфокислот отличаются по своим противомикробным свойствам от эфиров (II): они не оказывают действия на грамотрицательные бактерии, несколько активнее алкилэфиров алкантиосульфокислот по отношению к амположительным бактериям (*Staphylococcus aureus*) и уступают им по действию на *Mycobacterium B₅*. По отношению к различным грибам арилэфиры метан- и этантиосульфокислот мало отличаются от эфиров (II): они уступают, а чаще превосходят последние по действию на *Penicillium* и *Fusarium*, проявляют более высокую активность по отношению к *Fusarium Saccar. ellipsoid* и оказывают более слабое действие на *Aspergillus* и, отчасти, *Rhizopus*.

Следует отметить, что эфиры метантиосульфокислоты, представленные в бл. 2, менее активны, чем аналогичные эфиры этантиосульфокислоты, по от-

Таблица 2

Противомикробная активность арилэфиров метан- и этантиосульфокислот (активность в разведениях в тысячах *) Алк — SO₂ — S — Ар

Алк	Арил	Виды микроорганизмов									
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>B. Coli</i>	<i>Mycobacterium B₅</i>	<i>Penicillium</i>	<i>Aspergillus</i>	<i>Fusarium</i>	<i>Rhizopus</i>	<i>Mucor</i>	<i>Saccar. ellipsoid</i>	<i>Candida albicans</i>
CH ₃	C ₆ H ₅	—	—	—	—	—	10	—	—	50	—
	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	500	—	10	50	10	250	10	50	500	250
	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	10	—	50	50	—	250	50	10	50	50
	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	500	—	—	10	—	50	—	50	500	500
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	500	—	50	50	50	500	10	10	50	50
	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	500	—	50	250	50	250	50	250	500	500
	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	50	—	50	250	10	250	10	50	250	50
	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	250	—	10	10	—	50	—	50	500	500

* Тире означает отсутствие активности.

действию и к бактериям и к грибам. Фениловый эфир метантиосульфокислоты вообще не проявляет противобактериального действия против испытанных видов бактерий и почти неактивен против испытанных видов грибов. Более интересны арилэфиры метан- и этантиосульфокислот по их действию на фитопатогенные грибы.

Изучение фунгицидной активности этих соединений *, выполненное научным институтом по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я. В. Садового (НИУИФ), показало, что некоторые из них представляют собою высокоактивные фунгициды и в опытах *in vitro* оказывают фунгистатическое действие на многие грибы, превосходя в ряде случаев такие фунгициды, как цинеб и каптан (в тех же концентрациях), а в более высокой концентрации давая лучшие результаты чем фигон.

По этой причине мы полагаем, что арилэфиры алкантиосульфокислот представляют большой интерес для дальнейших исследований; синтез и изучение противомикробной активности этих соединений продолжаются нами в настоящее время.

Львовский политехнический институт

Поступило
26 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Г. Болдырев, Научн. зап. Львовск. политехнич. инст., в. 62, 353 (1957).
² W. Autenrieth, Ann., 259, 363 (1890). ³ E. Gebauer-Fülneegg, J. Am. Chem. Soc., 49, 2270 (1927). ⁴ H. Lecher, F. Holschneider, Ber., 57, 755 (1924). ⁵ T. Zincke, S. Lenhardt, Ann., 400, 9 (1913). ⁶ R. Child, S. Smith, J. Chem. Soc., 1926, 128, 2696.

* Пользуемся случаем выразить нашу благодарность Н. Н. Мельникову и К. А. Гармату за изучение фунгицидной активности эфиров тиосульфокислот.

Академик М. И. КАБАЧНИК, Е. Н. ЦВЕТКОВ и ЧЖАН ЖУН-ЮЙ

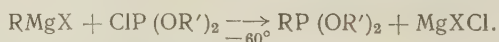
ЭФИРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ

Эфиры непредельных фосфинистых кислот (до настоящего времени описанные в литературе) сочетают в молекуле непредельную группировку и атом трехвалентного фосфора, связанные С — Р связью. Это обуславливает высокую реакционную способность указанных соединений, разнообразие их химических превращений и открывает тем самым возможности синтеза на их основе различных фосфорорганических веществ, в том числе и полимерных.

Исследование реакционной способности эфиров непредельных фосфинистых кислот представляет интерес также в связи с изучением взаимного влияния ненасыщенных углерод — углеродных связей и трехвалентного атома фосфора и выяснением характера ориентации в π — р-сопряженных системах, содержащих фосфор.

В настоящей работе описан синтез и некоторые превращения производных винил-, этинил- и *n*-винилфенилфосфинистых кислот.

Дибутиловые эфиры винил- и этинилфосфинистых кислот (I и II, см. табл. 1) получены с помощью разработанного ранее ⁽¹⁾ метода взаимодействия соответствующих магнийорганических соединений с дибутилхлорфосфитом в тетрагидрофуране.



Аналогично из бромистого винилмагния и фенилбутоксихлорфосфина (I) синтезирован бутиловый эфир вторичной винилфенилфосфинистой кислоты (IV). Из хлористого *n*-винилфенилмагния и диэтилхлорфосфита получено производное стирола (V). Так как эфиры непредельных фосфинистых кислот оказались относительно сильными комплексообразователями, для выделения из реакционной смеси необходимо было применять вещества, вытесняющие образующиеся фосфинистые эфиры из комплексных соединений с галоидными солями магния. В качестве такого комплексообразователя был использован пиридин, который, как показал Е. Л. Гефтер ⁽²⁾, дает хорошие результаты при выделении фенилдиэтилхлорфосфина из комплексных соединений с хлористым алюминием. Относительная устойчивость эфиров непредельных фосфинистых кислот к гидролизу позволяет также применять промывку водой или раствором бикарбоната натрия для разрушения указанных комплексных соединений с галоидными солями магния.

Полученные вещества легко окисляются на воздухе, но, по-видимому, менее энергично, чем соответствующие алкилфосфинистые эфиры, так как в противоположность алкильным производным, эфиры непредельных фосфинистых кислот не «дымят» при нанесении на вату или бумагу. Нами исследованы некоторые реакции эфиров винил- и этинилфосфинистых кислот (I) и (II), подтверждающие строение этих соединений как непредельных производных трехвалентного фосфора.

Ранее было показано, что гидролиз полных эфиров фосфинистых кислот приводит к соответствующим кислым эфирам этих кислот ⁽³⁾. Аналогично бутиловые эфиры винил- и этинилфосфинистых кислот (I) и (II) при взаимодействии с теоретическим количеством подкисленной воды в диоксане довольно легко полимеризующиеся монобутиловые эфиры этих кислот (VI) и (VII).

Трехвалентность фосфора в дибутиловом эфире винилфосфинистой кислоты (I) доказана также реакциями присоединения серы и арбузовской перегруппировки с йодистым метилом, в результате которых были получены, соответственно, дибутиловый эфир винилтиофосфиновой кислоты (VIII) и дибутиловый эфир винилметилфосфиновой кислоты (IX). Необходимо отметить, что при попытке осуществить арбузовскую перегруппировку дибутилового эфира винилфосфинистой кислоты (I) при кипячении в избытке диэтилового метила были выделены в основном полимерные продукты. Полимеризация имела место также и при проведении реакции в ацетонитриле и 0°. Положительный результат был получен лишь при использовании в качестве растворителя петролейного эфира. Однако скорость процесса в этом случае сильно замедлялась, и для осуществления реакции требовались довольно жесткие условия (100—110°, 4 часа).

Дибутиловый эфир винилфосфинистой кислоты (I), как диенофил, вступает в реакцию диенового синтеза с цикlopентадиеном и образует соответствующий аддукт — дибутиловый эфир бицикло-(1,2,2)-гептен-2-ил-6-фосфинистой кислоты (X). Последний содержит в молекуле атом трехвалентного фосфора, что показано реакцией присоединения серы. Выходы, константы и аналитические данные всех полученных соединений приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

Все операции проводились в атмосфере очищенного азота; растворители тщательно высушивались.

Дибутиловый эфир винилфосфинистой кислоты (I). Раствор бромистого винилмагния ⁽⁴⁾ (0,65 г-ат. магния, 0,67 моля бромистого винила, 500 мл тетрагидрофурана) прибавлен по каплям к 60 молям дибутилхлорфосфита в 200 мл тетрагидрофурана при энергичном перемешивании и температуре реакционной смеси —60°. По окончании прибавления тетрагидрофуран удален в вакууме, к остатку добавлены 10 мл петролейного эфира и 1,3 моля пиридина, осадок отфильтрован и промыт петролейным эфиром (5 × 100 мл), растворитель удален, остаток перегнан в вакууме в присутствии гидрохинона.

Дибутиловый эфир этинилфосфинистой кислоты (II) синтезирован аналогично из бромистого этинилмагния ⁽⁵⁾ (0,12 моля бромистого этила, 0,12 г-ат. магния и ацетилена в 80 мл тетрагидрофурана) и 0,10 моля дибутилхлорфосфита в 50 мл тетрагидрофурана.



Фенилбутоксихлорфосфин (III). 0,3 моля бутилового спирта и 0,3 моля диэтиланилина в 50 мл петролейного эфира прибавлены по каплям при перемешивании к 0,3 моля фенилдихлорфосфина ⁽²⁾ в 300 мл петролейного эфира при —30°, смесь перемешивалась 1 час, осадок отфильтрован, промыт петролейным эфиром, растворитель удален, остаток перегнан в вакууме.

Бутиловый эфир винилфенилфосфинистой кислоты (IV) синтезирован аналогично дибутиловому эфиру винилфосфинистой кислоты (I) взаимодействием бромистого винилмагния (0,12 моля бромистого винила, 0,11 г-ат. магния, 60 мл тетрагидрофурана) с 0,10 моля фенилбутоксихлорфосфина в 50 мл тетрагидрофурана.

Диэтиловый эфир *n*-винилфенилфосфинистой кислоты (V) получен из хлористого *n*-винилфенилмагния ⁽⁶⁾ (0,06 моля хлорстирола, 0,06 г-ат. магния, 40 мл тетрагидрофурана) и 0,06 моля этилхлорфосфита в 40 мл тетрагидрофурана. В качестве ингибитора полимеризации использован нитрит натрия.

Кислые эфиры винил- и этинилфосфинистых кислот (VI), (VII). Смесь 0,03 моля соответствующего полного эфира фосфинистой кислоты (I) или (II), 0,033 моля воды, содержащей 0,4% сер-

Таблица 1

Формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		С, %		Н, %		Р, %		S (Cl), %	
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
I. $CH_2 = CHP (OC_4H_9)_2$	71	49—51,5/2	1,4471	0,9039	60,39	60,04	58,7 58,6	58,8	10,5 10,5	10,4	15,0 15,1	15,2		
II. $CH \equiv C - P (OC_4H_9)_2$	74	58,8—60/2	1,4520	0,9289	58,73	58,50	59,0 59,3	59,4	9,6 9,6	9,5	15,2 15,5	15,3		
III. $C_6H_5P (OC_4H_9) Cl$	62	77—78/2	1,5352	1,1049	61,08		55,7 55,7	55,4	6,6 6,5	6,5	14,1 14,0	14,3	16,2 16,4	16,4
IV. $CH_2 = CH (C_6H_5) POCl_4H_9$	66,4	76—77/2	1,5310	0,9762	66,00		69,2 69,4	69,2	8,2 8,2	8,2	14,9 14,6	14,9		
V. $n\text{-}CH_2 = CHC_6H_4P (OC_2H_5)_2$	33	96,5—97/2	1,5398	1,0251	68,61		63,9 64,2	64,3	7,6 7,8	7,6	13,9 14,0	13,8		
VI. $CH_2 = CHPH (O) OC_4H_9$	92	50—51/2	1,4479	1,0040	39,50	39,40	48,7 48,6	48,6	9,4 8,9	8,8	20,8 20,8	20,9		
VII. $CH \equiv CPH (O) OC_4H_9$	78	65—66/1,5	1,4492	1,0322	38,00	37,86	49,4 49,3	49,3	7,6 7,5	7,6	21,1 20,9	21,2		
VIII. $CH_2 = CH - P (S) (OC_4H_9)_2$	88,2	96,2—96,8/2,5	1,4730	0,9954	66,61	66,27	51,2 51,1	50,8	9,0 9,0	9,0	12,9 13,1	13,1	13,6 13,7	13,6
IX. $CH_2 = CH (CH_3) P (O) OC_4H_9$	84	64—64,2/2	1,4452	0,9862	43,78	43,80	52,1 52,0	51,8	9,3 9,4	9,3	18,9 19,0	19,1		
X. 	55,5	99,7—101/1,5	1,4792	0,9696	79,12	78,73	66,5 66,8	66,6	10,2 10,0	10,1	14,6 14,5	11,5		
XI. 	63,5	139—139,2/2	1,4969	1,0425	84,87	84,96					10,0 10,1	10,2		

ой кислоты, и 10 мл диоксана оставлены стоять при комнатной температуре (случае этинильного производного при 40°) в течение 30 мин., диоксан удален в вакууме, остаток перегнан в присутствии гидрохинона.

Дибутиловый эфир винилтиофосфиновой кислоты (VIII). 0,017 г-ат. серы прибавлены при перемешивании к 0,017 моля дибутилового эфира винилфосфинистой кислоты (I) в 15 мл абс. эфира при 0°. После растворения серы эфир удален, остаток перегнан в вакууме.

Бутиловый эфир метилвинилфосфиновой кислоты (IX). 0,03 моля дибутилового эфира винилфосфинистой кислоты (I) и 0,09 моля йодистого метила в 100 мл петролейного эфира нагревались 1 час в автоклаве в присутствии гидрохинона при температуре 100—110°. Затем растворитель удален, остаток перегнан в вакууме.

Дибутиловый эфир бицикло-(1,2,2)-гептен-2-ил-фосфинистой кислоты (X). 0,03 моля дибутилового эфира винилфосфинистой кислоты (I) и 0,015 моля димера циклопентадиена нагревались 13 час. в запаянной трубке в присутствии гидрохинона при 190—200°. Реакционная смесь расфракционирована в вакууме.

Дибутиловый эфир бицикло-(1,2,2)-гептен-2-ил-6-тиофосфиновой кислоты (XI). 0,0094 г-ат. серы прибавлены к 0,0094 моля аддукта (X) при комнатной температуре. Продукт реакции перегнан в вакууме.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22 I 1960

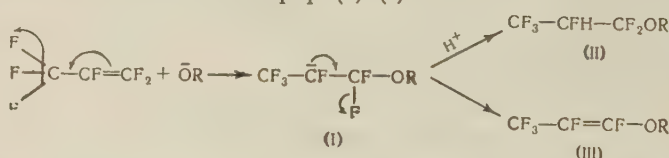
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ДАН, 117, 817 (1957). ² Е. Л. Геф-
ер, ЖОХ, 28, 1338 (1958). ³ М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жу-
и, ДАН, 125, 1260 (1959). ⁴ Н. Normant, Bull. Soc. Chim., 1957, 728; С. Т. Иоф-
е, Усп. хим., 27, 1010 (1958). ⁵ E. R. H. Jones, L. Skatteböl, M. C. Whi-
ing, J. Chem. Soc., 1956, 4765. ⁶ J. R. Leebrick, H. E. Ramsden, J. Org.
Chem., 23, 935 (1958).

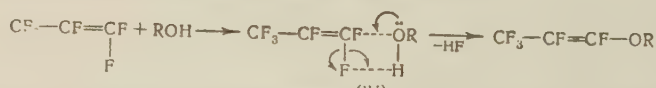
Академик И. Л. КНУНЯНЦ и Э. Г. БЫХОВСКАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРОЛЕФИНОВ С АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕРЕГРУППИРОВКА ПЕРФТОРАЛКЕНИЛАЗИДОВ

В реакциях различных соединений с перфторолефинами наряду с присоединением по кратной связи имеет место также замещение атомов фтора в винильном, а в некоторых случаях и в аллильном положении ⁽¹⁾. Процессы присоединения и замещения независимы и являются результатом сопряжения связей в ф-олефинах. Начальный акт реакции трактуется как атака анионом; промежуточно образующийся карбанион (I) стабилизируется либо захватом протона в насыщенный простой эфир (II), либо карбаниона вследствие сопряжения в нем связей элиминируется фтор-анион и образуется винилалкиловый эфир (I) ⁽²⁾.

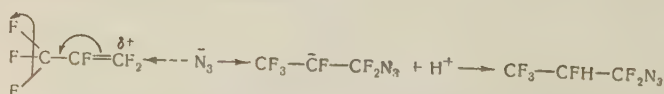


Однако равноправным является предположение о том, что электрофильная молекула фторолефина присоединяет недиссоциированную молекулу нуклеофильного реагента за счет неподеленной пары электронов с образованием переходного четырехчленного комплекса (IV); последний стабилизирован внутримолекулярным образованием водородной Н...F связи, которое одновременно облегчает элиминирование фтористого водорода возникновением продукта винильного замещения



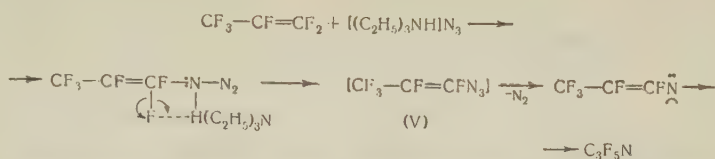
В такую трактовку хорошо укладываются и другие экспериментальные данные по присоединению к ф-олефинам спиртов. Так, присоединение к трифторхлорэтилену винного спирта в присутствии этилата натрия целиком приводит к трифторхлордиэтиловому эфиру, в то время как при реакции осуществляемой пропусканием трифторхлорэтилена через суспензию этилата Na в серном эфире, образуется этилдифторхлорвиниловый эфир ⁽³⁾.

Эти же закономерности подтверждаются на примере до сих пор остающейся неизученной реакции ф-олефинов с азотистоводородной кислотой. Так, при взаимодействии ф-пропилена и ф-изобутилена с суспензией азиднатрия в спирте образуются насыщенные β-моногидроперфторпропил-β-моногидроперфторизобутилазиды:

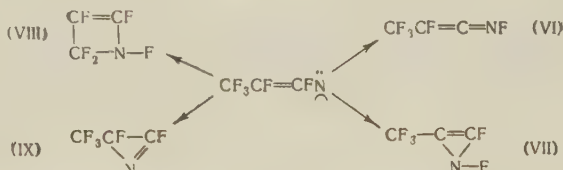


При этом, только в случае ф-изобутилена, наблюдается образование незначительного количества продукта винильного замещения. Замена растворителя — полярного спирта на неполярный симметричный тетрагидрофуран, в котором растворялась триэтиламмониевая соль азотистоводородной кислоты, привела и в случае ф-пропилена к образованию продукта винильного

замещения (V) с заметным выходом. Перфторалкенилазиды (продукты винильного замещения) крайне нестойки и при комнатной температуре самопроизвольно отщепляют азот, а образовавшийся при этом «азакарбен» затем перегруппировывается



Эта перегруппировка «азакарбена» может происходить за счет перехода к атому азота фтора из α - (VI), β - (VII) и γ -положения (VIII), а также за счет «распаривания» электронов π -связи (IX).



В результате реакции между ф-пропиленом и HN_3 образуется бесцветное газообразное соединение с т. кип. -17° . С целью выбора структуры этого соединения исследовался и.-к. спектр. В области валентных колебаний двойных связей наблюдалась широкая интенсивная полоса с максимумом 1724 см^{-1} . Известно, что вещества, содержащие кумулированные связи, обладают высокой частотой колебания. Так, в аллене $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ им отвечает сильная полоса 1980 см^{-1} . На этом основании структуру (VI) нужно из рассмотрения исключить. Как известно, характеристические частоты $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ смещаются в коротковолновую область спектра по мере увеличения числа атомов фтора у атомов углерода. Так в C_2H_4 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1626, $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 1650, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 1728, $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 1788, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 1872 см^{-1} .

В иминосоединениях, не содержащих фтора, частота колебания $\text{C}=\text{N}$ — практически совпадает с частотой колебания олефиновой связи и находится в области $1620-1680 \text{ см}^{-1}$. Во фторсодержащих соединениях того же типа она также резко возрастает и, например, в $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ достигает 1809 см^{-1} . Данные Хасельдына⁽⁴⁾ показывают, что в соединениях, содержащих группировки $-\text{CF}=\text{CF}-$, частота колебания $\text{C}=\text{C}$ имеет приблизительно, постоянное значение 1733 см^{-1} . Характеристическая частота для двойной связи исследуемого соединения близка к найденной в⁽⁴⁾ частоте олефиновой связи в группировке $-\text{CF}=\text{CF}-$. Вместе с тем структура (VII) содержит $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ связь, нагруженную лишь одним атомом фтора, и по имеющимся данным следовало бы ожидать для этой двойной связи значительно более низкой частоты.

Таким образом, наиболее вероятны структуры (VIII) и (IX). Однако более правдоподобна структура (VIII), вследствие наличия дополнительного сильного поглощения около 1000 см^{-1} , которое, по-видимому, вызвано колебаниями связи $\text{N}-\text{F}$. С этим также согласуется ядерно-магнитный спектр этого вещества*. Действительно, структура (VIII) в отличие от всех других предполагаемых структур имеет 4 неэквивалентных положения атома фтора, что проявляется в спектре ядерно-магнитного резонанса в виде

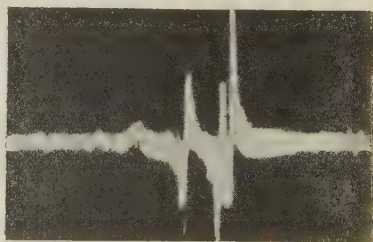


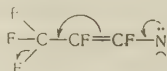
Рис. 1

* И.-к спектры и спектр ядерно-магнитного резонанса сняты С. С. Дубовым.

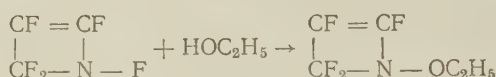
4 сигналов. В соответствии с литературными данными, наблюдаемые линии являются характерными для следующих фторсодержащих групп $=NF$, $=CF_2$, $=CF$ — (рис. 1).

Итак, данные ядерно-магнитного резонанса и и.-к. спектр показывают, что образующееся газообразное соединение с т. кип. -17° является перфторазациклубутеном-2 (структура VIII) и, следовательно, «перфторпропонилазакарбен», стабилизируется за счет перехода к азоту атома фтора и γ -положения.

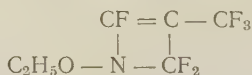
Этот процесс, аналогичный обычной аллильной перегруппировке, является следствием сопряжения связей в «азакарбене».



Атом фтора, стоящий у азота в перфторазациклубутене, очень подвижен: обменивается 1/10 N щелочью на холоду и обменивается на этоксигруппу в абсолютном спирте при -10° , давая 1-этоксиязациклубутен-2, жидкость с т. кип. 96°



Аналогичные процессы имеют место и при взаимодействии ϕ -изобутилена с азидом натрия в спирте. В этом случае наряду с основным продуктом реакции β -моногоидроперфторизобутилазидом в небольшом количестве образуется продукт с т. кип. 112° , представляющий собой 1-этокси-3-трифторметилазациклубутен-2,



Строение этого соединения подтверждается и.-к. спектром, идентичным со спектром соединения (VIII). Следовательно перфторалкенилазиды являются соединениями крайне неустойчивыми, самопроизвольно теряющими молекулу азота; в свободном виде они, очевидно, выделены быть не могут.

В противоположность им, β -моногоидроперфторалкилазиды представляют собой устойчивые, легко перегоняющиеся жидкости, неизменяющиеся при нагревании с водой и с 1/10 N щелочью. Эти факты еще раз подтверждают, что образование перфторалкенилазидов происходит вследствие замещения винильного атома фтора ϕ -олефинов, а не в результате отщепления фтористого водорода от насыщенных моногоидроперфторалкилазидов.

Экспериментальная часть

Взаимодействие ϕ -пропилена с суспензией азидата натрия в спирте. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, газоподводящей и газоотводящей трубками, помещалось 40 мл этилового спирта и 3,3 г активированного азидата натрия. Затем при комнатной температуре при энергичном перемешивании пропускался сухой ϕ -пропилен (2,5 литра). Осадок отфильтровывался, и фильтрат разгонялся на ректификационной колонке. При этом получено две фракции:

1) Моногоидроперфторпропилазид — бесцветная легкоподвижная жидкость, т. кип. 51° ; d_4^{20} 1,4962; n_D^{20} 1,3100; MR_D найдено 24,86, вычислено 24,64.

Найдено %: C 18,89; H 0,53; N 21,46; F 59,32
 $\text{C}_3\text{HF}_6\text{N}_3$. Вычислено %: C 18,65; H 0,52; N 21,76; F 59,06.

2) Этил-2-моногоидроперфторпропиловый эфир, т. кип. 64° ; d_4^{20} 1,3050; n_D^{20} 1,2963. Литературные данные ⁽⁴⁾ т. кип. 64° ; d_4^{20} 1,2990; n_D^{20} 1,2960

Взаимодействие ϕ -изобутилена с суспензией азидата натрия в спирте. В суспензию 6,5 г азидата натрия в эти

вом спирте при охлаждении льдом пропускалось 2,5 литра перфторизобутилена. При этом наблюдалось энергичное выделение азота. Оставляли реакционную массу стоять при комнатной температуре до прекращения выделения азота. Выпавший фтористый натрий (найдено F 43,5%, вычислено 45%) отфильтровывали и реакционную массу разгоняли на ректификационной колонке. Собиралась фракция, выкипающая от 71 до 76°. Последняя тщательно промывалась водой, сушилась хлористым кальцием и повторно разгонялась. При этом получено три продукта.

1) Этил-2-гидроперфторизобутиловый эфир — бесцветная жидкость с т. кип. 82—83° (739 мм); d_4^{23} 1,3039; n_D^{23} 1,2940. Не содержит азота. По литературным данным ⁽¹⁾ т. кип. этил-2-гидроперфторизобутилового эфира 83,5—84°; d_4^{20} 1,4061; n_D^{20} 1,2950. 2) β -Моногидроперфторизобутилазид (в аналитически чистом состоянии выделить не удалось вследствие близости его температуры кипения с т. кип. этил-2-гидроперфторизобутилового эфира). Бесцветная жидкость с т. кип. 71° (739 мм), d_4^{33} 1,5840, n_D^{23} 1,3020.

Найдено %: C 20,20; H 0,91; F 61,60; N 14,25
 $C_4HF_8N_3$. Вычислено %: C 19,85; H 0,51; F 62,55; N 17,32.

3) 1-Этокс-3-(трифторметил)-перфторазациклубутен-2. Бесцветная жидкость с слабым приятным запахом, т. кип. 112° (740 мм) d_4^{22} 1,4350, n_D^{22} 1,3172; мол. вес, найденный 214, вычисленный 221.

Найдено %: C 32,44; H 2,21; F 52,52; N 5,65
 $C_6H_5F_6ON$. Вычислено %: C 32,52; H 2,26; F 51,59; N 6,33.

Взаимодействие перфторпропилена с триэтиламмониевой солью азотистоводородной кислоты. В раствор 14 г триэтиламмониевой соли азотистоводородной кислоты в 80 мл симметрического тетрахлорэтана при 0° пропускался сухой пропилен (2,5 литра). Реакционная смесь промывалась разбавленной соляной кислотой, водой и сушилась серноокислым магнием. Раствор помещался в колбу Фаворского, отвод которой соединялся с ампулой, охлаждаемой смесью ацетон — «сухой лед». При остаточном давлении 50—30 мм в ампуле собралось 7 мл жидкости. Последняя переносилась в перегонную колбу, снабженную холодильником и пауком, конец которого соединялся с ампулой, погруженной в охлаждающую смесь. Как только жидкость в колбе достигала комнатной температуры, начиналось выделение азота, и в ампуле конденсировалось газообразное вещество. После прекращения выделения азота остаток перегонялся на ректификационной колонке. β -Моногидроперфторпропилазид — бесцветная жидкость с т. кип. 51°; d_4^{20} 1,4967; n_D^{20} 1,3105; MR_D найдено 24,88; вычислено 24,64.

Найдено %: N 21,96; F 59,08
 $C_3HF_6N_3$. Вычислено %: N 21,76; F 59,06.

Газ, собранный в ампуле, имеет т. кип. —17°. Мол. вес, найденный 143,2, вычисленный 145,

Найдено %: F 65,77
 $CF_2 - CF = CF - N - F$. Вычислено %: F 65,50.

Гидролиз перфторазациклубутена-2. В банку, снабженную пробкой с краном, поместили раствор 1/10 N щелочи и навеску перфторазациклубутена-2. Банку эвакуировали и разбили ампулу с навеской; дали постоять 30 мин. и затем оттитровали избыток щелочи и определили содержание фтора в растворе (12,87%).

Поступило
 30 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

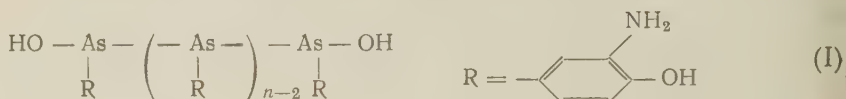
¹ И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 11, 1353. ² W. Miller, J. Am. Chem. Soc., 70, 431 (1948). ³ R. Meier, F. Bohler, Ber., 90, 2342 (1957). ⁴ R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1955, 1881; 1953, 3559.

М. Я. КРАФТ

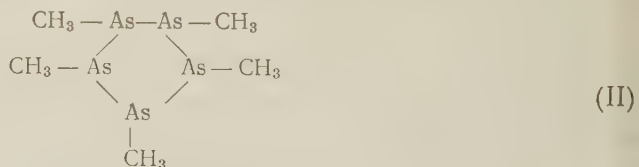
ОБ ОКРАСКЕ АРСЕНОСОЕДИНЕНИЙ И ВОЗНИКНОВЕНИИ ЦВЕТНОСТИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 X 1959)

Интенсивно желтый цвет сальварсана ранее ⁽¹⁾ объяснялся наличием в его структуре групп $\text{—As}=\text{As—}$, аналогично окраске азосоединений и даже, как полагали, его окраска служит подтверждением принятой ранее структурной формулы. Однако с тех пор, как было доказано, что сальварсан является полимерным соединением ⁽²⁾ строения



это объяснение окраски, естественно, отпало. Действительной причиной окраски сальварсана, его хромофорной группой, является цепочка ненасыщенных атомов мышьяка: из 5 валентных электронов As 3 используются на образование связей, показанных в формуле (I), а оставшаяся пара электронов осуществляет то взаимодействие электронных систем атомов, которое в случае цепочки ненасыщенных атомов углерода мы называем «конъюгация связей». С этой точки зрения молекула сальварсана — своеобразный полиен, окрашенный совершенно так же как соединения, имеющие достаточно длинную цепочку конъюгированных связей (ненасыщенных атомов углерода). Эта точка зрения подтверждается следующими фактами: арсенометан, представляющий почти бесцветную жидкость с т. кип. $190^\circ/15\text{ мм}$, при полимеризации образует интенсивно окрашенные полимеры. Как известно, арсенометан — циклическое соединение (II), между тем как полимеры имеют линейное строение ⁽³⁾ (I, $\text{R} = \text{CH}_3$)



В этом случае вряд ли возможно какое-либо другое объяснение окраски полимеров арсенометана, так как кроме цепочки ненасыщенных атомов мышьяка в молекуле полимера нет никаких хромофорных групп. Далее, еще А. Михаелис ⁽⁴⁾ наблюдал, что арсенобензол очень легко осмоляется (полимеризуется). При этом получается липкая смола желтого цвета ⁽⁵⁾. И в этом случае другое объяснение цвета полимера затруднительно. Кроме того, известно, что образование цепочек ненасыщенных атомов других элементов также приводит к образованию окрашенных соединений. Так, H_2S бесцветен, а полисульфаны (например, HS—S—S—S—S—H) имеют желтый цвет. Все изложенное убедительно говорит за то, что хромофором сальварсана является цепочка ненасыщенных атомов As. Установление

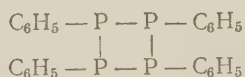
действительной причины окраски сальварсана имеет, как мы полагаем, большое значение для выяснения строения других арсеносоединений. После открытия химиотерапевтического действия сальварсана П. Эрлих и А. Бертхеймом⁽¹⁾ большое число исследователей занялись синтетами «арсеносоединений» в разных рядах (были получены все изомеры сальварсана, его гомологи и аналоги как среди гетероциклических, так и полициклических соединений). В результате в литературе появилось описание разных арсеносоединений, которые, однако, не подвергались изучению. Мы не имеем возможности изучить все описанные в литературе арсеносоединения, тем более, что эти исследования далеко не просты: изучение строения сальварсана потребовало от нас многолетней упорной работы. В окраске же арсеносоединений мы имеем хорошие критерии для установления их строения: если арсеносоединение окрашено, оно содержит цепочку ненасыщенных атомов As и, следовательно, является полимером; бесцветные арсеносоединения, особенно если они кристаллизуются — циклические соединения с шести- (как в случае арсенобензола⁽⁵⁾) или пятичленными циклами, образованными атомами мышьяка.

Приведем несколько примеров из числа наиболее исследованных арсеносоединений: 4,4'-диаминоарсенобензол описан П. Эрлихом и А. Бертхеймом⁽⁶⁾ как желтый порошок, растворяющийся в разбавленных кислотах с образованием желтых растворов.

Согласно изложенному это соединение — полимер, хромофором которого, так же как и в случае сальварсана, является цепочка ненасыщенных, трехвалентных, атомов мышьяка (формула I, $R = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$). За полимерный характер этого соединения говорят и данные П. Эрлиха и А. Бертхейма, согласно которым при йодометрическом его определении результаты получаются заниженными, как и в случае сальварсана, что объясняется наличием в полимерной молекуле концевых групп⁽²⁾.

Новарсенол (неосальварсан) также желтый порошок, растворяющийся в воде с образованием желтого раствора, что указывает на его полимерное строение [формула I, $R = -\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{Na})$]. Новарсенолу мы еще ранее⁽⁷⁾ приписали полимерное строение, основываясь на том, что он получается в очень мягких условиях, при действии ронгалита ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$) на полимерное соединение (сальварсан), а также и на основании данных⁽⁸⁾ о диффузии его растворов. Желтая окраска новарсенолола служит убедительным подтверждением его полимерного строения.

Такие же арсеносоединения как арсенобензол, арсенотолуол, арсенонизол, бесцветные и хорошо кристаллизующиеся, представляют циклические соединения, в которых 6-членный цикл образован атомами As⁽⁵⁾. По-видимому, возникновение цветности при полимеризации наблюдается и в других случаях, когда образуются цепочки ненасыщенных атомов. Так, В. Куцен и Г. Бухвальд⁽⁹⁾ наблюдали, что почти бесцветный фосфобензол, которому они на основании криоскопического определения молекулярного веса приписали циклическое строение:



плавится при 150,5°, образуя окрашенное в интенсивно-желтый цвет вещество. То же самое наблюдается и при плавлении арсенобензола, который при этом полимеризуется с образованием липкой желтой смолы. Весьма вероятно, что то же самое происходит и при плавлении «фосфобензола», во всяком случае, желтый цвет плава убедительно указывает на образование цепочки ненасыщенных, трехвалентных атомов фосфора. Далее, в одной из предыдущих работ⁽¹⁰⁾ мы показали, что так называемый фосфор Бенка, который получается при нагревании раствора желтого фосфора

в PBr_3 , в действительности является полимером, построенным из атомов, содержащим концевые группы $=\text{P}-\text{Br}$, а не адсорбатом PBr_3 на красном фосфоре, как это было принято считать. Окраска фосфора Шенка (оранжево-красная), как мы считаем, хорошо подтверждает предложенное нами строение.

Действительно, согласно всему изложенному, окраска фосфора Шенка и, наверное, других видов красного фосфора, может быть объяснена образованием, очевидно уже не цепочки трехвалентных атомов Р, а сетки из этих же атомов. То же самое мы имеем и в графите, в котором каждый атом углерода прочно связан лишь с тремя ближайшими атомами ($\text{C}-\text{C} = 1,42 \text{ \AA}$), а связь с четвертым атомом несравненно более слаба ($\text{C}-\text{C} = 3,35 \text{ \AA}$). Таким образом, «молекула» графита — плоскость, составленная из шестиугольников, образованных ненасыщенными атомами углерода; то, естественно, приводит к возможности «сопряжения связей» в двух измерениях, чем и объясняется поглощение графитом всех видимых лучей. Кристаллическая же структура алмаза показывает, что все четыре валентные электрона атомов углерода использованы для образования одинаковых связей (расстояние $\text{C}-\text{C}$ во всех случаях равно $1,54 \text{ \AA}$), почему он и является бесцветным. Таким образом, окраска истинных полиенов (например, каротина), сальварсана и других полимерных арсеносоединений, а также полимерных соединений фосфора и графита обусловлена одной той же общей причиной — образованием цепочки или сетки ненасыщенных атомов.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
6 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Ehrlich, A. Bertheim, Ber., 45, 763 (1912). ² М. Я. Крафт, И. А. Башук, ДАН, 65, 509 (1949); М. Я. Крафт, Е. Б. Аграчева, ДАН, 100, 27 (1955). ³ М. Я. Крафт, В. В. Катыхкина, ДАН, 66, 207 (1949). ⁴ A. Michaelis, C. Schulte, Ber., 14, 912 (1881). ⁵ М. Я. Крафт, Г. М. Бородин и др., ДАН, 131, № 5 (1960). ⁶ Р. Ehrlich, A. Bertheim, Ber., 44, 1260 (1911). ⁷ М. Я. Крафт, В. В. Катыхкина, ДАН, 99, 89 (1954). ⁸ A. E. Jurist, W. Christensen, J. Am. pharmac. Assoc., 23, 686 (1934); J. Stauff, E. Koch, E. Uhlein, Arzneimittel-Forsch., 4, 142 (1954). ⁹ W. Kuhlen, H. Buchwald, Chem. Ber., 91, 2296 (1958). ¹⁰ М. Я. Крафт, В. П. Парини, ДАН, 77, 57 (1951).

А. П. КРЕШКОВ и В. А. ДРОЗДОВ

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СМЕСИ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 25 XII 1959)

За последнее время мономерные и полимерные кремнийорганические соединения, а также разнообразные материалы на их основе нашли широкое практическое применение в различных областях науки, промышленности и новой техники. Основным сырьем для их синтеза являются алкил-(арил)-хлорсиланы, получаемые прямым синтезом из алкил-(арил)-хлоридов и металлического кремния ⁽¹⁾.

Однако до самого последнего времени не было разработано достаточно точных и быстрых методов анализа многокомпонентных смесей алкил-(арил)-хлорсиланов ^(2, 3). Методы анализа алкилхлорсиланов, основанные на их фракционной разгонке и последующем определении хлора в полученных фракциях ⁽⁴⁾, а также метод газо-жидкостной хроматографии ⁽⁵⁾, масс-спектрометрический ⁽³⁾ и метод комбинационного рассеяния ⁽⁶⁾ требуют для своего выполнения сложной аппаратуры, мало разработаны и поэтому еще не внедрены в практику. Существуют также и другие методы анализа алкил-(арил)-хлорсиланов ⁽⁷⁻⁹⁾, но они применимы к определению лишь индивидуальных соединений.

Нами разработан новый метод дифференцированного количественного определения индивидуальных метилхлорсиланов в бинарных и трехкомпонентных смесях, состоящих из триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана. Метод основан на предварительном количественном переведении алкилхлорсиланов в алкилтиоцианатзамещенные посредством роданида аммония и последующем кондуктометрическом титровании алкилтиоцианатсиланов бензольным раствором диметиламиноантипирина в среде ацетонитрил — эфир.

Экспериментальная часть

Объектами нашего исследования были триметилхлорсилан, диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан и их бинарные и трехкомпонентные смеси. Исходные метилхлорсиланы были очищены и имели соответствующие литературным данным физико-химические константы. Растворы метилхлорсиланов готовились на сухом бензоле. Для титрования нами применялся 0,1 М бензольный раствор диметиламиноантипирина, приготовленный по точной навеске реактива. Диметиламиноантипирин как титрант применен нами впервые. Диметиламиноантипирин перекристаллизовывался из воды и выдерживался в термостате при температуре 105° до постоянного веса. Роданид аммония готовился в виде 0,3 М раствора в ацетонитриле. Титрование проводилось в ячейке закрытого типа с платинированными платиновыми электродами в виде пластинок (1 × 1 см), впаянными в крышку ячейки. Установка для кондуктометрического титрования собиралась из

следующих частей: реохордного моста сопротивлений Р-38, звукогенератора ЗГ-1 и нульиндикаторного прибора типа ИНО-ЗМ.

Методика определения. В ячейку для кондуктометрического титрования наливают смесь растворителей, состоящую из 2 частей (по объему) ацетонитрила и 3 частей диэтилового эфира. Смесь растворителей обладает достаточной для данного случая титрования электропроводностью и обеспечивает выделение в осадок продуктов протекающих химических реакций. В приготовленную смесь растворителей приливают из микропи-

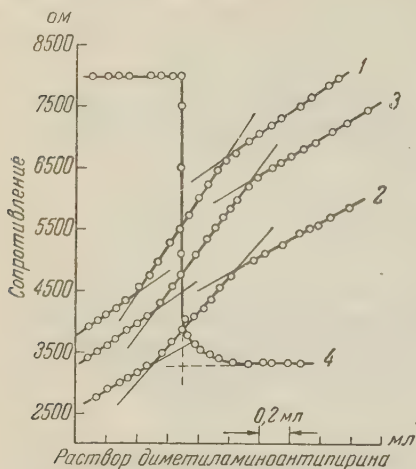


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования бинарных смесей метилтиоцианатзамещенных силанов 0,1 М бензольным раствором диметиламиноантипирина в среде ацетонитрил — диэтиловый эфир: 1 — метилтритиоцианатсилан + диметилдитиоцианатсилан; 2 — триметилтиоцианатсилан + диметилдитиоцианатсилан; 3 — триметилтиоцианатсилан + метилтритиоцианатсилан; 4 — кривая замещения атомов хлора в алкилхлорсиланах на тиоцианатные группы

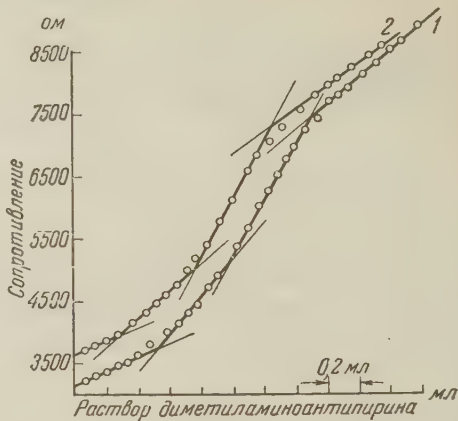
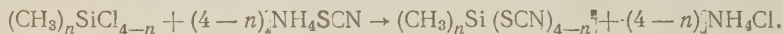


Рис. 2. Кривые кондуктометрического титрования трехкомпонентных смесей метилтиоцианатзамещенных силанов 0,1 М бензольным раствором диметиламиноантипирина в среде ацетонитрил — диэтиловый эфир: 1 — триметилтиоцианатсилан + диметилдитиоцианатсилан + метилтритиоцианатсилан (в отношении 1 : 1 : 1); 2 — триметилтиоцианатсилан + диметилдитиоцианатсилан + метилтритиоцианатсилан (в отношении 1 : 2 : 2)

летки бензольные растворы метилхлорсиланов и приступают к титрованию роданидом аммония.

При этом протекает обменная реакция взаимодействия метилхлорсиланов с роданидом аммония согласно уравнению



Роданид аммония добавляется из бюретки до тех пор, пока не наступит резкое падение сопротивления анализируемого раствора, сопровождающееся прекращением выпадения осадка хлорида аммония. Поскольку при проведении дальнейших операций избыток роданида аммония вреден, рекомендуется предварительно определять посредством холостого опыта необходимый для замещения атомов хлора объем роданида аммония. После оттитровывания смеси метилхлорсиланов роданидом аммония приступают к титрованию полученных продуктов замещения 0,1 М бензольным раствором диметиламиноантипирина. Замеры сопротивления анализируемого раствора проводят после очередного приливания 0,02—0,04 мл реактива.

Характер кривых кондуктометрического титрования смесей метилтиоцианатзамещенных силанов представлен на рис. 1 и 2. На рис. 1 приведены кривые титрования различных бинарных смесей метилтиоцианатзамещенных силанов. На рис. 2 представлены кривые кондуктометрического титрования трехкомпонентных смесей метилтиоцианатзамещенных силанов.

Анализ кривых кондуктометрического титрования показывает, что в первую очередь оттитровывается тиоцианатпроизводное, получаемое из метилхлорсилана, содержащего наименьшее число атомов хлора. Затем оттитровывается диметилдитиоцианатсилан и, наконец, метилтритиоцианатсилан — производное метилтрихлорсилана, содержащего в молекуле наибольшее число атомов хлора среди возможных метилхлорсиланов.

Экспериментальным путем установлены наименьшие количества метилхлорсиланов, которые можно определить в смеси предлагаемым методом: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ не менее 0,0055 г, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ не менее 0,0025 г и CH_3SiCl_3 — не менее 0,0023 г в 12 мл смешанного растворителя. В случае очень высоких концентраций метилхлорсиланов анализируемый раствор следует разбавлять.

Результаты количественного анализа бинарных смесей метилхлорсиланов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты количественного анализа бинарных смесей метилхлорсиланов методом кондуктометрического титрования

Состав анализируемой смеси	Взято, г	Найдено, г	Ошибка, %
А 1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,00423	0,00423	0
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,00320	0,00314	-2,0
2) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,00538	0,00541	+0,6
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,00412	0,00407	-1,3
Б 1) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,00320	0,00315	-1,7
CH_3SiCl_3	0,00228	0,00231	+0,9
2) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,00412	0,00420	+2,0
CH_3SiCl_3	0,00342	0,00346	+1,2
В 1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,00423	0,00428	+1,2
CH_3SiCl_3	0,00228	0,00232	+1,8
2) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,00538	0,00538	0
CH_3SiCl_3	0,00342	0,00346	+1,2

Данные табл. 1 показывают возможность с достаточной точностью проводить методом кондуктометрического титрования анализ двухкомпонентных смесей метилхлорсиланов. Относительная ошибка определений $\pm 2\%$.

Результаты количественного анализа трехкомпонентных смесей метилхлорсиланов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты количественного анализа трехкомпонентных смесей метилхлорсиланов методом кондуктометрического титрования

Состав анализируемой смеси	Взято, г	Найдено, г	Ошибка, %	Состав анализируемой смеси	Взято, г	Найдено, г	Ошибка, %
1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,00423	0,00423	0	2) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,00211	0,00212	+0,6
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,00320	0,00316	-1,4	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,00320	0,00324	+1,3
CH_3SiCl_3	0,00228	0,00231	+2,0	CH_3SiCl_3	0,00228	0,00224	-1,9

Данные табл. 2 показывают, что в случае трехкомпонентных систем с достаточной точностью можно проводить количественный анализ каждого компонента, входящего в смесь, если концентрации метилхлорсиланов не ниже предельных. Относительная ошибка определений отдельных метилхлорсиланов в трехкомпонентной смеси по предлагаемому методу составляет $\pm 2\%$.

Таким образом, предложенный метод количественного определения алкилхлорсиланов отличается быстротой выполнения и точностью и может быть с успехом применен для анализа индивидуальных алкилтиоцианатсиланов и их многокомпонентных смесей, способы дифференцированного определения которых в литературе не описаны.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
23 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Крешков, Кремнийорганические соединения в технике, 2-е изд., М., 1956.
² А. П. Крешков, В. А. Борки др., Анализ кремнийорганических соединений, М., 1954. ³ А. П. Крешков, В. А. Борк, Усп. хим., 28, в. 5, 576 (1959). ⁴ С. В. Сявцилло, В. Т. Шемятенкова, А. М. Нешумова, Зав. лаб., 24, 287 (1958).
⁵ K. Friedrich, Chem. and Ind., 1957, 2, 47. ⁶ К. К. Попков, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Тр. конф., в. 3, Л., 1958, стр. 26.
⁷ T. Takiguchi, Analyst, 83, 482 (1958). ⁸ T. Takiguchi, F. Hirata, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 62, 527, A 33 (1959). ⁹ А. П. Крешков, В. А. Борк, Л. А. Швыркова, Научн. докл. высш. школы, хим. и хим. технол., 4, 727 (1958).

В. И. МИХЕЕВА и В. Б. БРЕЙЦИС

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ И ГИДРАТА ОКСИДА НАТРИЯ В ВОДЕ ПРИ 0°С

(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 XII 1959)

Борогидрид натрия NaBH_4 , несмотря на то что впервые был получен лишь в 1946 году, в течение последних лет уже нашел широкое применение в качестве избирательного восстановителя, промежуточного продукта при получении высококалорийных топлив, источника диборана и компактного водородоносителя (¹). Борогидрид натрия хорошо растворяется в воде, лишь незначительно подвергаясь гидролизу. Прибавлением щелочей гидролиз водных растворов борогидрида натрия можно довести до незначительной степени, даже при температурах, превышающих комнатную (²). Растворимость NaBH_4 в 0,1 *N* водном растворе NaOH в зависимости от температуры (0 до -50°) изучена Иенсеном (³). По его данным при температурах ниже $36,4^\circ$ в равновесии с насыщенным раствором борогидрида натрия находится дигидрат $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а выше этой температуры — безводный NaBH_4 . Температура $36,4^\circ$ при давлении 1 атм. отвечает равновесию насыщенного раствора с двумя твердыми фазами: $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaBH_4 .

Мы впервые изучили полную изотерму растворимости NaBH_4 — NaOH — H_2O при 0° , представляющую значительный интерес для установления условий стабилизации водных растворов борогидрида натрия и изучения условий выделения его кристаллогидратов.

В работе применялись борогидрид натрия с содержанием 99,8% NaBH_4 , полученный двукратной экстракцией жидким аммиаком технического продукта с содержанием 85% NaBH_4 , гидрат окиси натрия в виде 50% водного раствора химически чистого NaOH (⁴) и свежедистиллированная вода. Исследование проводилось методом определения совместной растворимости NaBH_4 и NaOH в воде, в изотермических условиях, с одновременным химическим анализом твердой фазы по Шрейнемакерсу (⁶) и ее микроскопическим контролем. Стеклянные сосудики, снабженные мешалкой с масляным затвором и боковым отверстием для взятия проб помещались в термостат, в котором смесь дистиллированной воды и льда поддерживалась температура 0° , с точностью $\pm 0,1^\circ$. Время установления равновесия, по данным химического анализа, составляло 2—3 часа. Разделение твердой и жидкой фазы проводилось фильтрованием в изотермических условиях через пористый фильтр.

Химический анализ жидкой фазы и твердого остатка проводился титрованием 0,1 *N* HCl по метиловому красному для определения общей щелочности и последующим титрованием 0,1 *N* NaOH , в присутствии маннита, по фенолфталеину (⁵) — для определения содержания борной кислоты, образующейся в результате полного гидролиза борогидрида натрия. Содержание NaBH_4 вычислялось по данным анализа на бор, содержание NaOH — по разнице.

Диаграмма растворимости тройной системы NaBH_4 — NaOH — H_2O при 0° (рис. 1) показывает, что из насыщенного борогидридом натрия водного раствора А (28,9% NaBH_4), по мере увеличения содержания NaOH , кристаллизуется дигидрат $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до состава, отвечающего точке В (22,3% NaBH_4 , 22,5% NaOH), далее — безводный борогидрид натрия и, начиная с состава, отвечающего точке С (12,3% NaBH_4 , 44,4% NaOH),

моногидрат гидрата окиси натрия $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кроме $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ никаких других твердых фаз в равновесии с насыщенным водным раствором не обнаружено.

Заслуживает внимания часть кривой кристаллизации $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, прилегающая к точке обезвоживания В. При добавлении к насыщенному раствору NaBH_4 гидрата окиси натрия по закону действия масс следовало бы ожидать последовательного уменьшения растворимости дигидрата. Однако последнее наблюдается только в начале кривой, затем растворимость

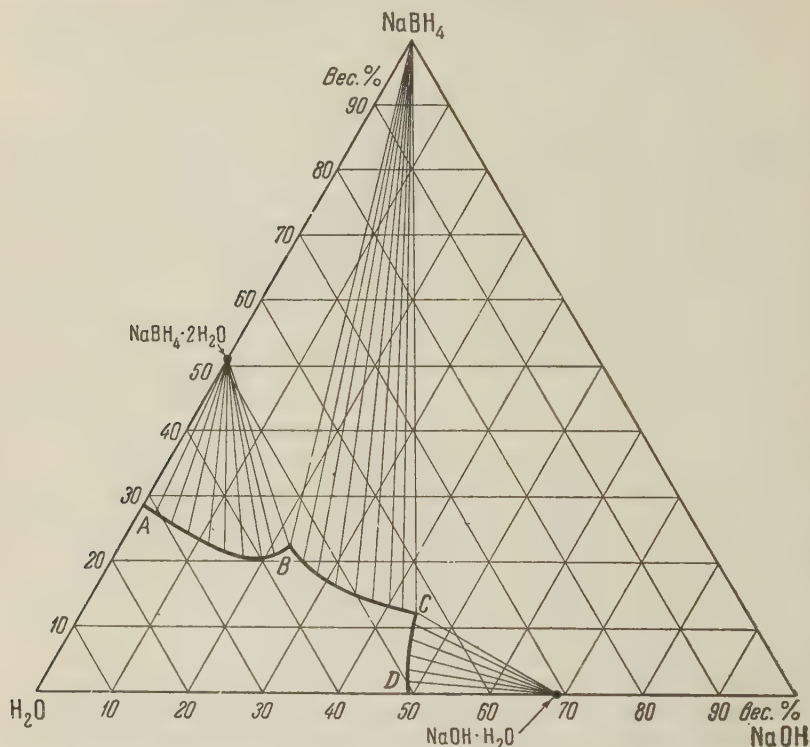


Рис. 1. Изотерма растворимости NaBH_4 и NaOH в воде при 0°

$\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ заметно возрастает с увеличением концентрации NaOH в растворе, что, возможно, связано с образованием между компонентами комплексного соединения, устойчивого только в растворе.

Полученная изотерма растворимости борогидрида натрия и гидрата окиси натрия в воде при 0° , первая среди диаграмм водно-солевых систем с участием борогидридного аниона, наряду с характеристикой состава насыщенных растворов и условий выделения кристаллогидратных форм борогидрида натрия и гидрата окиси натрия, указывает на кристаллизацию (при определенных содержаниях NaOH) безводного борогидрида натрия. Достаточно широкая область концентраций, отвечающая кристаллизации безводного NaBH_4 , определяет возможность рафинирования технического борогидрида натрия перекристаллизацией его из водных растворов гидрата окиси натрия.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
15 XII 1959

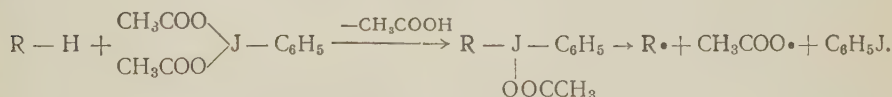
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Херд, Введение в химию гидридов, 1955, стр. 168.
- ² Н. I. Schlesinger, H. C. Brown et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 200 (1953).
- ³ E. A. Jensen, A Study on Sodium Borohydride, Copenhagen, 1954, p. 24.
- ⁴ М. И. Равич, Ф. Е. Борова и др., Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **24**, 281 (1954).
- ⁵ W. D. Davis, L. Mason, G. Stage man, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2777 (1949).
- ⁶ F. Schreinemaker, Zs. phys. Chem., **11**, 81 (1893); **55**, 73 (1906).

О. Я. НЕЙЛАНД и академик АН ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФИНИЛЙОДОЗОСОЕДИНЕНИЙ С НЕКОТОРЫМИ β -ДИКЕТОНАМИ

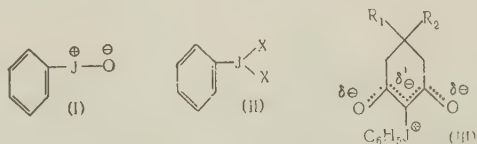
Йодозобензол (I) и его производные (ацетат, фторид, бензоат) (II, X = $=\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, F) известны в органической химии как своеобразные сильные окислители (¹⁻³) и как исходные вещества для получения арил-йодониевых солей (⁴⁻⁷). Наиболее часто применяется фенилйодозоацетат (II, X = CH_3COO). Реакции фенилйодозоацетата подразделяются на два подтипа. Во-первых, при взаимодействии со спиртами, α -гликолями, аминами выявляются его окисляющие свойства и образуются соответствующие кетоны, азосоединения и другие продукты (¹⁻³). В таких реакциях фенилйодозоацетат вполне соответствует тетраацетату свинца, и для объяснения хода реакции Посакером с сотр. был выдвинут радикальный механизм (^{8,9}). Первой ступенью реакции является отщепление молекулы уксусной кислоты, второй — распад промежуточного продукта согласно следующей схеме:



Во-вторых, фенилйодозоацетат в присутствии сильных кислот способен реагировать с ароматическими углеводородами, образуя йодониевые соли.

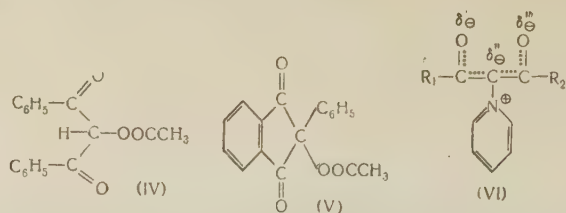
Фактически оба типа реакции основываются на общей схеме, которая заключается в следующем: а) отрыв подвижного протона и образование соответствующего производного двуковалентного йода, б) распад или стабилизация промежуточного продукта, что зависит от характера новой связи йод — элемент (C, N, O) и присутствующего аниона. Исследованные реакции фенилйодозоацетата с некоторыми β -дикетонами вполне согласуются с указанным выше механизмом.

Уже ранее нами было сообщено, что димедон реагирует с йодозобензолом и фенилйодозосфторидом (II, R = F), образуя внутреннюю йодониевую соль энولاتбетаинового типа (III, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) (¹⁰).



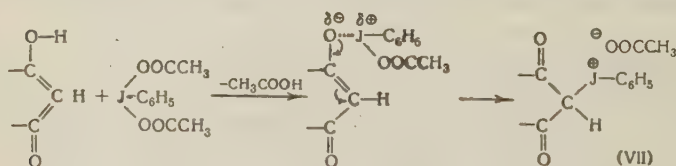
Таким же образом реагирует 5-фенилциклогександион-1,3, образуя соответствующее йодониевое производное (III, $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$) (¹¹). При перенесении этой реакции на другие β -дикетоны оказалось, что йодониевых соединений выделить не удастся. Были исследованы ацетилацетон, дибензоилметан, индандион-1,3, 2-фенилиндандион-1,3, а также ацетоуксусный эфир и малоновый эфир как представители β -кетозфиров. В зависимости от подвижности протонов исследованных соединений реакция с фенилйодозо-

ацетатом осуществляется с бóльшим или меньшим тепловым эффектом, и в всех случаях образуется йодбензол. Вторым продуктом реакции в случае дибензоилметана и фенилиндандиона оказались 2-ацетоксипроизводные (IV и V).



2-Ацетоксидибензоилметан в литературе известен ⁽¹²⁾, а структура нашего продукта дополнительно подтверждена и. -к. спектрами. 2-Ацетоксифенилиндандион получен встречным синтезом из 2-бромфенилиндандиона и ацетата калия, и его структура подтверждена и. -к. спектром. Индандион образовал продукты, которые не удалось идентифицировать. Специальные опыты ацетоксирования ацетилацетона и ацетоуксусного эфира не были поставлены, а реакция ацетоуксусного эфира, ацетилацетона и также дибензоилметана с фенилйодозоацетатом была осуществлена в присутствии пиридина. Оказалось, что из продуктов реакции удается изолировать энолэтилены пиридиниевых β-дикарбонильных соединений (VI).

Такие соединения могли образоваться как продукты гетеролитического распада соответствующих йодониевых соединений. Следовательно, с большой вероятностью можно полагать, что в первой фазе реакции фенилйодозоацетата с β-дикарбонильными соединениями образуется С-йодониевое производное. Можно полагать, что те β-дикарбонильные соединения, которые способны существовать в энольной форме, реагируют через нее с последующей электрофильной атакой углеродного атома активной метиленовой группы. Полагается, что атакующим агентом является катион $\text{C}_6\text{H}_5-\text{J}^+-\text{OOCCH}_3$, для образования которого необходим подвижный протон. Если брать соли β-дикетонов или реакцию проводить в присутствии акцепторов протона (триэтиламин, пиридин), скорость реакции значительно уменьшается.



В результате реакции образуется йодониевая соль (VII), которая может или стабилизироваться в виде внутренней соли или распадаться. В присутствии пиридина осуществляется типичный гетеролитический распад. Образование ацетоксипроизводных могло осуществиться как гетеролитически, так и гомолитически.

Следовательно, реакция фенилйодозоацетата с β-дикарбонильными соединениями является новым подтверждением двойственной реакционной способности последних и не первый раз выявляет глубокое различие между свойствами β-дикетонов циклогександион-1, 3-го ряда и других исследованных групп. Первые даже в присутствии пиридина образуют только внутреннюю йодониевую соль, а β-дикетоны нециклического и индандионового ряда — продукты расщепления. Это отличие можно объяснить особыми структурными факторами циклогександион-1,3, для которых возможна чрезвычайно быстрая вторичная энוליзация. Это неоднократно отмечено при титровании последних бромом (получается 196% энла) ⁽¹³⁾. Можно также указать на большое сходство свойств циклогександион-1,3 с фенолами ⁽¹⁴⁾.

Характеристика полученных веществ

Вещество	Цвет; точка плав., °С; выход, %	Найде-но, %	Вычислено, %	Максимумы у.-ф. поглощения CH_3OH , мμ	Максимумы и.-к. поглощения	
					твёрдый, см ⁻¹	раствор, CHCl_3 , см ⁻¹
Ацетоксиди-бензоилметан	Бесцветный 93—94° 94° (12) 80%	C 72,63 H 4,85	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ C 72,32 H 4,96		1582 (56) 1598 (70) 1691 (95) 1753 (92)	
Ацетокси-2-фенилиндан-дион-1,3	Бесцветный 164—165° 47%	C 72,08 H 4,29	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ C 71,33 H 4,20		1592 (50) 1724 (90) 1741 (89)	
Энолятбетаин пиридиний-бензоилметана	Темно-жел-тый 212—214° 220° (15) 67%	N 4,62	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ N 4,65	{ 222 (14400) * 312 (9240)	1465— 1480 (100) 1545 (80) 1581 (53) 1628 (52)	1497 (100) 1553 (44) 1626 (20)
Энолятбетаин пиридиний-ацетилацетона	Темно-жел-тый 172—174° 17%	N 8,03	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ N 7,91	{ 274 (19300) 312 (760) В кислой среде 256 (12600)	1544 (100) 1583 (84) 1627 (69)	1512 (89) 1582 (28) 1628 (21)
Энолятбетаин пиридиний-ацетоуксусного эфира	Темно-жел-тый 114—119° 24%	N 6,33	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ N 6,76	{ 257 (18500) 376 (850) В кислой среде 231 (8700)	1511 (80) 1627 (57) 1670 (84) 1704 (66)	1533 (65) 1624 (41) 1654 (43) 1718 (43)

* В литературе (18) ~ 250 (10500) и ~ 320 (10500) без указания на растворитель в скобках даны: для у.-ф. спектров — значения ϵ , для и.-к. спектров — проценты поглощения.

Полученные пиридиниевые энолятбетаины (VI) представляют собой желтые кристаллические вещества. Производное дибензоилметана (VI, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$) в литературе известно (15). Производные ацетилацетона (VI, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) и ацетоуксусного эфира (VI, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$) в воздухе быстро притягивают влагу, тем самым сильно снижая точку плавления. Точка плавления этих соединений не пригодна для их точной характеристики.

Энолятбетаины охарактеризованы ультрафиолетовыми и инфракрасными спектрами поглощения. У.-ф. спектры сняты в нейтральной и кислой средах и показывают интересную картину по сравнению с поглощением аналогичных β -дикарбонильных соединений. Выявляется значительный гипсохромный сдвиг К-полосы энолятанионной системы, примерно на 20 мμ, что объясняется изменением электронной структуры энолятаниона в данных энолятбетаинах (11). В кислой среде энолятбетаины показывают сильный сдвиг максимума поглощения, что связано с образованием неионизированной формы. Интересно, что максимум поглощения неионизированной формы энолятбетаина ниже на 10 мμ по сравнению с поглощением энольной формы самих β -дикарбонильных соединений и совпадает с поглощением транс-енольных эфиров (16). Следовательно, поглощение энолов ацетоуксусного эфира и ацетилацетона свидетельствует о цис-форме, а поглощение неионизированных форм энолятбетаинов пиридиния свидетельствует о транс-конформации последних. Исключение составляет энолятбетаин дибензоил-этилпиридиния, спектр поглощения которого в кислой среде характери-

зуются только одним максимумом поглощения в интервале 250 мμ. Это свидетельствует о разложении вещества, так как все производные дибензоилметана характеризуются двумя максимумами поглощения (¹⁷).

И.-к. спектры поглощения исследованных энолятбетаинов в области двойных связей показывают сложную картину, пока трудно интерпретируемую. Все-таки интересно отметить типичное поведение поглощения карбонильных групп исследованных систем. Энолятбетаины пиридиния ацетилацетона и дибензоилметана не характеризуются поглощением в обычном интервале карбонильных групп. Напротив, производное ацетоуксусного эфира характеризуется поглощением при 1718 и 1654 см⁻¹, что свидетельствует о значительном сосредоточении заряда на атоме углерода активной метиленовой группы. Следовательно, спектры поглощения исследованных энолятбетаинов подтверждают, что локализация заряда в энолянионных системах в сильной степени зависит от структурных факторов.

Рижский политехнический
институт

Поступило
30 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Criegee, H. Beucker, Lieb. Ann., 541, 218 (1939). ² G. B. Barlin, K. H. Pausacker, N. V. Riggs, J. Chem. Soc., 1954, 3122. ³ L. K. Dyal, K. H. Pausacker, Austral. J. Chem., 11, 491 (1958). ⁴ F. M. Beringer, M. Drexler et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 2705 (1953). ⁵ О. Р. Реутов, О. А. Птицына, Н. И. Стяжкина, ДАН, 122, 1032 (1958). ⁶ F. M. Beringer, H. E. Baschoine et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 4279 (1958). ⁷ F. M. Beringer et al., J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959). ⁸ K. M. Pausacker, J. Chem. Soc., 1953, 207. ⁹ L. K. Dyal, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1958, 3950. ¹⁰ Э. Гудринице, О. Нейланд, Г. Ванаг, ЖОХ, 27, 2737 (1957). ¹¹ О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, ДАН, 131, № 4 (1960). ¹² R. Neufville, H. Pechmann, Ber., 23, 3377 (1890). ¹³ G. Schwarzenbach, E. Felder, Helv. Chim. Acta, 27, 1044 (1944). ¹⁴ A. R. Fox, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1957, 295. ¹⁵ F. Kröhke, Ber., 68, 1177 (1935). ¹⁶ О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, Усп. химии, 28, 436 (1959). ¹⁷ B. Eistert, F. Weygand, E. Scendes, Chem. Ber., 84, 745 (1951). ¹⁸ F. Bohlmann, F. Kröhke, Naturwiss., 39, 43 (1952).

А. А. ПОНОМАРЕВ, Н. П. МАСЛЕННИКОВА, Н. В. АЛАКИНА
и А. П. КРИВЕНЬКО

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ ФУРАНОВЫХ АМИНОВ

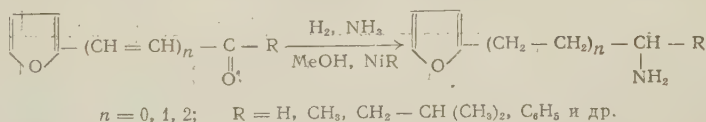
(Представлено академиком А. А. Баландиным 29 XII 1959)

Первичные амины фуранового ряда, содержащие аминогруппу в боковой цепи, обычно получают посредством каталитического гидрирования или восстановления оксимов соответствующих фурановых альдегидов или кетонов.

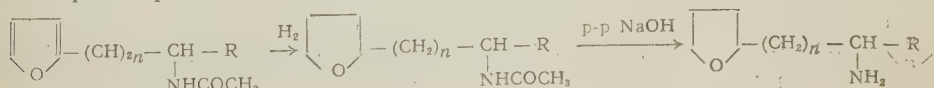
Другой путь синтеза аминов состоит в восстановительном аминировании предельных и непредельных альдегидов и кетонов в присутствии аммиака. Применительно к карбонильным соединениям фуранового ряда этот метод мало изучен. Известно получение таким путем фурфуриламина из фурфуrolа (1), а также нескольких фурановых аминов из α - β -непредельных фурановых кетонов (2).

Подробное изучение этого метода позволило нам установить, что посредством гидрирования под давлением в аммиачно-спиртовом растворе в присутствии никеля Ренея легко превращаются в соответствующие первичные фурановые амины не только α - β -мононепредельные фурановые кетоны (выходы до 86% теоретического), но и диеновые кетоны (выходы до 84% теоретического). На примере ацетилфурана было также показано, что и предельные фурановые кетоны, содержащие карбонильную группу в положении 1 от фуранового цикла, гладко превращаются в первичные фурановые амины. Гидрирование фуранового цикла в этих условиях не происходит.

Таким образом, установлен общий характер этой реакции, с помощью которой разнообразные предельные и непредельные фурановые кетоны могут быть с хорошими выходами превращены в первичные амины с положением аминогруппы 1, 3 и 5 в боковой цепи:



Важнейшие свойства и анализы полученных таким путем фурановых аминов приведены в табл. 1. В ней же указаны некоторые физические константы N-ацетильных производных этих аминов, легко образующихся с выходом до 94% теоретического при действии на последние уксусного ангидрида. Гидрогенизация не замещенных при азоте первичных фурановых аминов над никелем Ренея протекает сложно. Однако N-ацетильные производные аминов легко гидрируются в растворе диоксана до соответствующих производных тетрагидрофурановых аминов в относительно мягких условиях (NiR 30—120°, давление H_2 до 100 атм.). Омыление ацетильных производных тетрагидрофурановых аминов достигается посредством нагревания их со спиртовым раствором едкого натра до 170° в автоклаве.



Физические константы и анализы фурановых аминов

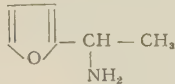
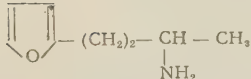
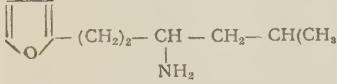
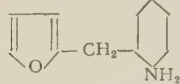
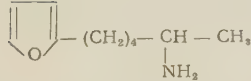
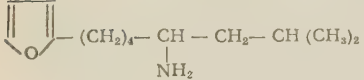
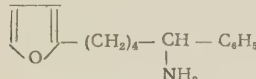
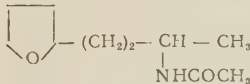
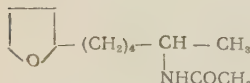
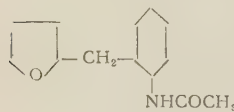
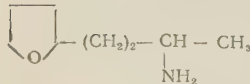
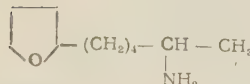
Соединение	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		N, %		N-Ацетильные производные	
				найд.	выч.	найд.	выч.	Т. кип., °C/мм	
	76—77/60	1,4770	0,9986	31,50	31,83	12,27 12,43	12,60	136—137/10	48
	85/18	1,4763	0,9629	40,77	41,07	10,23 9,90	10,06	163—168/18	54
	110—111/10	1,4710	0,9250	54,47	54,92	7,29 7,44	7,72	178—179/10	42
	119—120/10	1,5086	1,0207	52,35	52,72	7,90 7,68	7,81	172—174/3	89
	98—100/10	1,4742	0,9400	50,06	50,31	8,39 8,18	8,37	—	73
	132—133/10	1,4710	0,9232	63,43	64,16	6,62 7,04	6,68	197—198/10	17
	137/3	1,5370	1,0265	69,76	69,80	6,00 5,81	6,11	205—208/2,5	80

Таблица 2

Физические константы и анализы тетрагидрофурановых аминов и их N-ацетильных производных

Соединение	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		C, %		H, %		N, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
	139—141/2	1,4741	1,0086	51,62	51,44	65,11 65,02	64,86	10,49 10,45	10,27	7,55	7,57
	185—187/4 Т. пл. 40—42	1,4725	—	—	—	67,75 67,88	67,57	10,97 10,00	10,87	6,62	6,56
	171—172/3,5	—	—	—	—	69,02 69,19	69,24	10,41 10,28	10,21	5,97 6,03	6,21
	93—96/18	1,4570	0,9253	42,15	42,00	66,95 66,83	67,13	11,43 11,46	11,88	9,87 9,40	9,79
	82—84/3	1,4585	0,9134	51,22	51,68	69,81 70,25	70,06	12,27 12,43	12,36	7,88 7,84	8,18

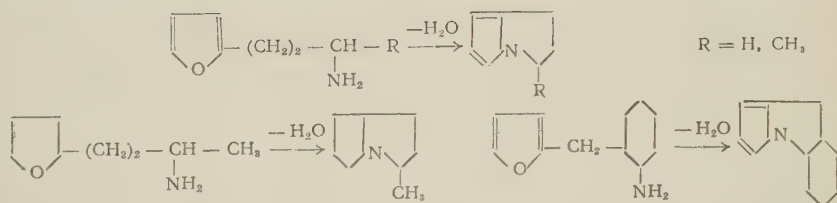
Некоторые свойства и анализы тетрагидрофурановых аминов и их N-ацетильных производных приведены в табл. 2.

Все амины фуранового ряда и их N-ацетильные производные, независимо от положения amino- и амидогруппы относительно фуранового цикла, ультрафиолетовой области спектра обладают интенсивным поглощением при 215—217 мμ ($\lg \epsilon_{\text{макс}} \sim 3,95$) и менее интенсивным при 270—275 мμ ($\lg \epsilon_{\text{макс}} \sim 1,25$). Амины тетрагидрофуранового ряда и их N-ацетильные производные в ультрафиолетовой области не проявляют избирательного поглощения. И.-к. спектры поглощения сняты для фурановых и тетрагидрофурановых аминов; наличие частот в области 800—1500 см⁻¹ подтверждает присутствие соответственно фуранового и тетрагидрофуранового циклов; частоты в области 3250—3450 см⁻¹ — наличие аминогруппы.

Фурановые и тетрагидрофурановые амины далее были использованы для синтеза производных пирролизидина и дигидродипиррола. Указанные азотистые гетероциклы присутствуют во многих алкалоидах.

Известно, что синтез подобных веществ обычно осуществляется многостадийным путем. Между тем, нетрудно видеть, что взаимное положение аминогруппы и атома кислорода цикла в фурановых и тетрагидрофурановых аминах с положением аминогруппы 3 и далее в боковой цепи таково, что оно благоприятствует течению интрамолекулярной реакции циклизации с образованием бициклических систем с общим двум циклам атомом азота. Циклизацию такого рода пытались осуществить с 1-(α-фурил)-3-аминопропаном⁽³⁾ над окисью алюминия при 400°, полученный продукт, однако, не был охарактеризован, выходы не указаны.

Нами были проведены опыты интрамолекулярной циклизации 1-(α-фурил)-3-аминопропана, 1-(α-фурил)-3-аминобутана, 2-фурфуроламиноциклогексана и 1-(α-тетрагидрофурил)-3-аминобутана. Использовалась чистая окись алюминия и окись алюминия, активированная двуокисью тория, рецептура приготовления и применения которой была любезно предоставлена нам Ю. К. Юревым. Установлено, что над указанными катализаторами фурановые и тетрагидрофурановые амины циклизуются в производные пирролизидина или дигидродипиррола в соответствии со схемой:



Выходы дигидродипирролов достигают 32%, а производных пирролизидина 50% теоретического. В табл. 3 приводятся данные о некоторых физических свойствах и анализы полученных нами указанным путем веществ. Исследования в этой области продолжаются.




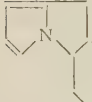
Экспериментальная часть

Условия опытов явствуют из нижеследующих примеров:

Синтез 1-(α-фурил)-3-аминобутана. Во вращающийся автоклав емкостью 250 мл помещают 40 г свежеперегнанного фурфурола, 90 мл насыщенного аммиаком при 0° метилового спирта и 5 г никеля Ренея. Реакцию проводят при 80—100° и давлении водорода 100—120 атм. до прекращения поглощения водорода (3—4 часа). Гидрогенизат освобождают фильтрованием от катализатора, метиловый спирт отгоняют в атмосфере азота. Остаток разбавляют эфиром и сушат плавленным едким кали. Эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме в атмосфере азота. Выход 35—36 г (85—86% теории).

Таблица 3

Физические константы и анализы некоторых соединений ряда дигидродипиррола и пирролизидина

Соединение	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		N, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.
	69—70/11	1,5212	0,9870	33,07	33,13	12,56 12,38	13,07
	63—65/10 70—71/15	1,5115	0,9665	37,59	37,75	11,05 11,15	11,56
	52—53/18	1,4635	0,889	38,74	38,68	11,71 11,76	11,19
	121—123/10	1,5365	1,1016	49,55	49,40	8,19 8,42	8,7

Ацетильное производное получено при действии на 28 г амина 45 г усусного ангидрида. Продукт реакции нейтрализуют насыщенным раствором соды. Выделившееся масло промывают водой, растворяют в эфире, сушат прокаленным $MgSO_4$, остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме,

Синтез 1-(α -тетрагидрофурил)-3-ацетамидобутана. В стальной вращающийся автоклав емкостью 150 мл загружают 22 г 1-(α -фурил)-3-ацетамидобутана, 46 мл диоксана, 2 г никеля Реня. Начальное давление водорода 110 атм., температура 80°. Гидрирование заканчивается по поглощению рассчитанного для насыщения двух двойных связей количества водорода (5,7 л). Гидрогенизат отфильтровывают от катализатора, отгоняют диоксан. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 17,7 г (80% от теории). Омыление 1-(α -тетрагидрофурил)-3-ацетамидобутана осуществлялось посредством нагревания в автоклаве 29 г вещества в течение 10 час. при 170° в присутствии 80 мл 2 N раствора NaOH в метиловом спирте. Затем спирт отгоняют, из остатка экстрагируют амин эфиром, сушат прокаленным $MgSO_4$. Остаток, после удаления эфира, перегоняют в вакууме.

Циклизация аминов проводилась в проточной установке обычного типа.

Синтез 3-метилпирролизидина. 16 г 1-(α -тетрагидрофурил)-3-аминобутана пропускают со скоростью 5—6 капель в 1 мин. в ток азота при 325° через стеклянную трубку длиной 40 см и диаметром 1,2 см, наполненную $Al_2O_3 \cdot ThO_2$ (5% двуокиси тория) в качестве катализатора. В приемнике, тщательно охлаждаемом проточной водой собирают жидкий катализат. Последний насыщают твердым KOH и экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку сушат прокаленным $MgSO_4$. Остаток после удаления эфира перегоняют в вакууме. Выход 6,9 г (50% от теории).

Спектры поглощения в и.-к. области снимались А. Д. Пешехоновой на спектрофотометре Н-800, спектры поглощения в ультрафиолетовой области на спектрофотометре СФ-4.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

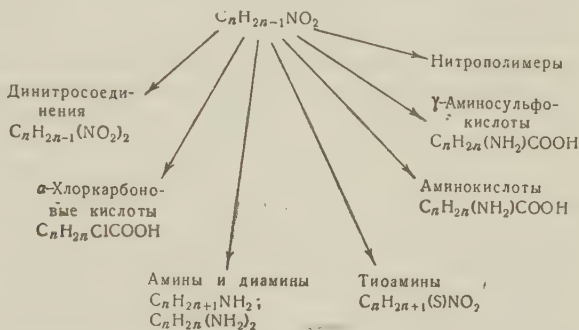
¹ J. Robinson, H. Snyder, Organic Syntheses, **23**, 70 (1943). ² Z. Zafiria dis, P. Mastagli, C. R., **236**, 295 (1953). ³ F. Sorm, Z. Arnold, Collections Czechoslov Chem. Commun., **12**, 467 (1947).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, В. П. АЛАНИЯ и З. А. МАКАРОВА

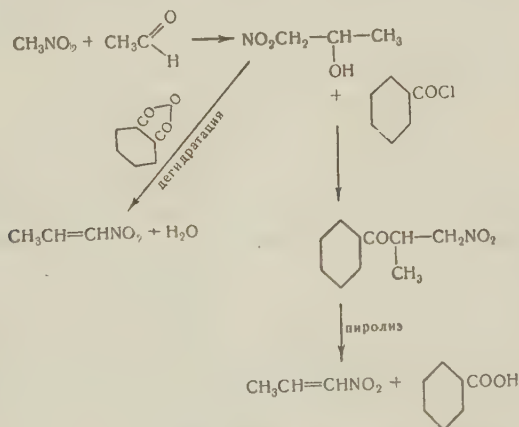
СИНТЕЗ 1-НИТРОПРОПИЛЕНА И ИСПЫТАНИЕ ЕГО СПОСОБНОСТИ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Нитроолефины представляют интерес с точки зрения их возможного использования для синтеза различных продуктов.

Основные пути переработки нитроолефинов следующие:



Целью настоящей работы было получение на базе нитрометана 1-нитропропилена и испытание его способности к полимеризации. Синтез 1-нитропропилена был осуществлен по схемам:



Синтез 1-нитропропанола был проведен путем конденсации нитрометана с уксусным альдегидом с выходом 39—50%. Величина выхода нитропропанола колебалась в зависимости от скорости добавления уксусного альдегида в реакционную смесь. 1-Нитропропилен готовили двумя путями (2, 3): 1) путем пиролиза 1-нитропропилбензоата, полученного из 1-нитропропанола и хлористого бензоила с выходом 80%; 2) путем дегидратации 1-нитропропанола в присутствии фталевого ангидрида (табл. 1).

Выход 1-нитропропилена при получении его из 1-нитропропилбензоата составлял 28%, выход же в случае дегидратации 1-нитропропанола в при-

Сравнительная оценка способов получения 1-нитропропилена

Способы получения	Выход нитропропилена		Константы 1-нитропропилена							
			опытные				литературные			
	г	%	мол. вес	т-ра кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	мол. вес	т-ра кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Пиролиз 1-нитропропилбензоата	18	27,7	88	156	1,0655	1,4526	87	156	1,0661	1,4526
Дегидратация 1-нитропропанола в присутствии фталевого ангидрида	58,5	67	89	156	1,0654	1,4526				

сутствии фталевого ангидрида составлял 67% от теории. Константы полученных продуктов мало отличались от литературных данных.

Исследовалась возможность полимеризации 1-нитропропилена в присутствии BF_3 , насыщенного раствора двууглекислой соды и метилата натрия. В случае применения в качестве катализатора для полимеризации 1-нитропропилена BF_3 практически полимеры получить не удалось. В растворе двууглекислой соды был получен светло-желтый порошок полимера, который плавился с разложением при $+115^\circ$.

Проведенные исследования полимеризации 1-нитропропилена в присутствии метилата натрия показали возможность более глубокой полимеризации 1-нитропропилена в присутствии данного катализатора. При этом, как показали исследования, температура является основным фактором, влияющим на реакцию полимеризации 1-нитропропилена в присутствии метилата натрия. Глубина полимеризации и выход полимера увеличиваются с понижением температуры, что видно из табл. 2.

Таблица 2

Исходное сырье	Количество катализатора		Т-ра реакции, °C	Продолж. реакции, час	Выход полимера, %
	г	%			
1-Нитропропилен	0,62	6	-18	3	86
1-Нитропропилен	0,62	6	+20	3	33

Полученный полимер представлял собой твердое легко воспламеняющееся вещество, нерастворимое в минеральных и органических кислотах, щелочах, нитросоединениях, аминах, углеводородах, хлорпроизводных спиртах и частично растворимое в диметилформамиде.

Экспериментальная часть

1-Н и т р о п р о п а н о л. К смеси 122 г (2 моля) нитрометана, 100 мл 95% этилового спирта и 4 мл 10 N раствора едкого натра прибавляли при постоянном перемешивании 88 г (2 моля) уксусного альдегида с такой скоростью, чтобы температура поддерживалась $30-35^\circ$. После внесения 2 г альдегида к реакционной смеси прибавляли еще 4 мл 10 N раствора щелочи и 15 мл воды и затем добавляли оставшийся альдегид. Раствор оставляли при комнатной температуре на 4 дня. Затем смесь нейтрализовали соляной кислотой и отгоняли этиловый спирт. Оставшийся продукт подвергали вакуумной перегонке. 1-Нитропропанол получали в виде слабо-желтой маслянистой жидкости с выходом 39—44%; т. кип. $84-86^\circ$ при 5—6 мм, мол. вес 107, d_4^{20} 1,1301; n_D^{20} 1,4384. Литературные данные: т. кип. 84° при 5 мм, мол. вес 105, d_4^{20} 1,1296; n_D^{20} 1,4379.

1-Нитропропилен (из эфира 1-нитропропиленбензоата). Смесь из 189 г (1,8 моля) 1-нитропропанола и 222,6 г (8 моля) хлористого бензоила и 450 мл бензола нагревалась до кипения в течение 12—14 час. при постоянном перемешивании.

После удаления бензола путем отгонки его под вакуумом 100 мм к реакционной массе добавлялось 100 мл 95% этилового спирта, после чего образовавшийся этилбензоат отгонялся под вакуумом 20 мм при 100°.

Оставшийся красновато-коричневый остаток растворялся в 50 мл эфира, промывался, сушился, после чего удалялся эфир; полученный 1-нитропропиленбензоат нагревался в колбе Клайзена на масляной бане до температуры 150—160°. В этих условиях отгонялся образовавшийся нитропропилен, который очищался путем перегонки под вакуумом: т. кип. 62—64° при 45 мм, мол. вес 89, d_4^{20} 1,0655; n_D^{20} 1,4526. Литературные данные: т. кип. 64° при 45 мм, мол. вес 87, d_4^{20} 1,0661; n_D^{20} 1,4527.

1-Нитропропилен (дегидратация 1-нитропропанола в присутствии фталевого ангидрида). Смесь из 105 г (1 моль) нитропропанола и 150 г (1 моль) фталевого ангидрида, помещенная в колбу Клайзена, соединенную с холодильником Либиха, нагревалась при 140—150° под вакуумом до тех пор, пока не становилась гомогенной. Затем температура поднималась до 175—180°. Нагрев продолжался до тех пор, пока наблюдалась перегонка. Полученный дистиллят отделялся от воды и сушился. Выход 66,5%: т. кип. 54° при 28 мм, мол. вес 90, d_4^{20} 1,0654; n_D^{20} 1,4520.

Полимеризация 1-нитропропилена в присутствии BF_3 . В колбу загружалось 22 г (0,2 моля) 1-нитропропилена и пропусклся BF_3 (BF_3 был получен по реакции $\text{CaF}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ (4)). Реакция проводилась в интервале температур от 0 до +50°. Продолжительность реакции варьировалась от 30 мин. до 3 час. В этих условиях реакция полимеризации практически не протекала.

Полимеризация 1-нитропропилена в присутствии насыщенного раствора бикарбоната натрия. Смесь из 11 г (0,1 моля) нитропропилена и 30 мл насыщенного водного раствора двууглекислой соды нагревалась до 50° при энергичном перемешивании в течение 60 мин. Конец реакции фиксировался, когда образовавшаяся масса принимала температуру окружающей среды. После этого твердый полимер отфильтровывался и промывался. Полученный полимер сушился на воздухе. Выход полимера 80% от теории.

Полимеризация нитропропилена в присутствии метилата натрия. Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. После окончания полимеризации содержимое колбы обрабатывалось ацетоном (при обычной температуре). В результате обработки полимера ацетоном образовывалась кашеобразная масса. Для коагуляции полимера эта масса обрабатывалась водой. В результате отделялся твердый полимер, совершенно нейтральный к воде. Вода удалялась декантацией, а полимер сушился на воздухе. Выход 86% от теории (при —18°).

Поступило
8 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. T. Blomquist et al., J. Am. Chem. Soc., 67, 1519 (1945). ² G. D. Bucke-
y, C. W. Scaife, J. Am. Chem. Soc., 69, 1471 (1947).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, Е. Ф. ЛИТВИН и В. Е. ДИЦЕНТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СМЕШАННЫХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА
ГИДРИРОВАНИЯ 2-ЭТИЛАНТРАХИНОНА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 23 XI 1959)

Ранее нами было установлено, что скорость гидрирования 2-этилантрахинона существенным образом зависит от природы растворителя. Состав растворителя оказывает влияние и на селективность процесса. В N,N-диметилформамиде поглощается только 1 моль водорода, тогда как, например, в диоксане после поглощения моля водорода реакция не прекращается, т. е. с заметной скоростью гидрируется также ароматическое ядро антрахинона. Подбор растворителя имеет исключительно важное значение для промышленного процесса получения перекиси водорода хинонным методом⁽¹⁾. Этому вопросу посвящен ряд патентов. Однако в них не рассматривается влияние среды на скорость и направление реакции.

В настоящей работе изучалась зависимость скорости и селективности процесса от природы растворителей и особенно — от состава смешанных растворителей: диоксан N,N-диметилформамид и диоксан — этиловый спирт. Реакция проводилась в утке на скелетном никелевом катализаторе при 20°. Катализатор готовился выщелачиванием сплава Ni—Al (50 : 50) при 25° с последующим нагреванием на паровой бане в течение 12 час. Перед опытом катализатор обезжизнялся промыванием соответствующим растворителем. Диоксан очищался от перекисей и других примесей обработкой раствором соляной кислоты, затем щелочью и перегонялся над металлическим натрием в токе азота⁽²⁾. Для очистки от солей аминов диметилформамид многократно обрабатывался твердой щелочью и перегонялся в вакууме⁽³⁾. Этиловый спирт абсолютировался металлическим кальцием. Для каждого опыта бралось 0,300 г катализатора и 2,37 г 2-этилантрахинона (т. пл. 107—108°) в 30 мл растворителя. Скорость реакции измерялась по скорости поглощения водорода. В отдельных опытах по ходу реакции отбирались пробы для полярографического анализа катализата на содержание хинонов после его окисления воздухом. Анализ проводился с помощью автоматического фотопольрографа LP-55 по методике⁽⁴⁾, позволяющей определить 2-этилантрахинон, 2-этилтетрагидроантрахинон и 2-этилоктагидроантрахинон при совместном присутствии. Потенциалы полуважных хинонов в 80 % метиловом спирте равны 0,75, 0,55 и 0,40 в, соответственно.

Предварительные опыты показали, что для изученных растворителей в выбранных условиях скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания при числе качаний >200. Опыты, описываемые в настоящей работе, проводились при интенсивном перемешивании (800 кач/мин). При данном количестве катализатора скорость реакции во всех испытанных растворителях оставалась постоянной до 80 % превращений 2-этилантрахинона в 2-этилантрагидрохинон. Нулевой порядок реакции в диметилформамиде подтверждается также постоянством скорости поглощения вод

да при изменении концентрации хинона от 10 до 80 г/л (рис. 1). Только при гидрировании в одном диоксане наблюдалось отклонение от нулевого порядка после поглощения 0,3 моля водорода.

На рис. 2 представлена зависимость скорости поглощения первого моля водорода от состава (выраженного в молях) бинарного растворителя диоксан — диметилформамид и диоксан — спирт. Из рис. 2а видно, что при переходе от диоксана к диметилформамиду скорость реакции возрастает в 3—3,5 раза. Особенно сильно увеличивается скорость процесса при прибавлении к диоксану до 20—30 мол. % диметилформамида. Дальнейшее увеличение концентрации диметилформамида в смешанном растворителе оказывает уже меньшее влияние на скорость реакции. В отличие от этого, в смешанном растворителе диоксан — спирт наблюдается линейная зависимость скорости реакции от содержания в нем полярного компонента — спирта (рис. 2б). В растворителе диоксан — спирт (72% спирта) скорость реакции в 4,5 раза больше, чем в одном диоксане. В среде диметилформамида второй и третий моли водорода не поглощаются, а в других растворителях скорость их поглощения значительно медленней, чем для первого моля.

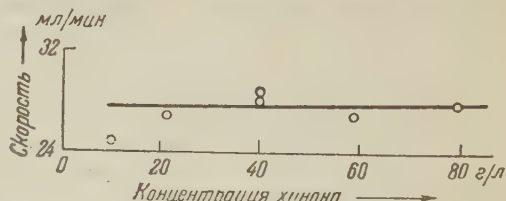


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования 2-этилантахинона от его концентрации в диметилформамиде

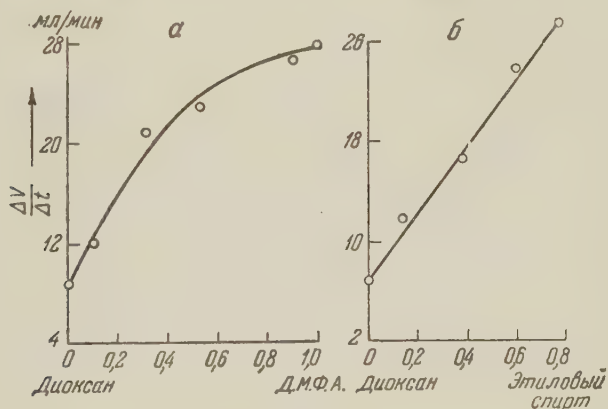


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования 2-этилантахинона от состава растворителя (в молях): а — диоксан — диметилформамид; б — диоксан — спирт

Как указывалось, от природы растворителя зависит также селективность процесса. Об этом можно судить по объему поглощенного водорода, по изменению характера кинетической кривой и изменению потенциала катализатора в процессе гидрирования. Однако оставались неясными два важных момента: гидрируются ли одно или оба ароматических кольца хинона, и на какой именно стадии, с самого начала реакции или только после того, как будет достигнута значительная концентрация гидрохинона (хингидрона) в растворе. Эти вопросы представляют интерес и для практики, так как при гидрировании ядра образуются тетра- и октагидрохиноны, обладающие совершенно иными свойствами, чем исходный хинон. Применение полярографического метода позволило дать ответ на эти вопросы. Как показали данные полярографического анализа, кроме гидрохинона в условиях наших опытов образуется только 2-этилтетрагидроантрагидрохинон. Вплоть до поглощения 3 молей водорода на полярограмме

отсутствует волна 0,40 в, т. е. 2-этилоктагидроантрагидрохинон не образуется.

Из табл. 1 видно, что наименее селективно реакция протекает в дисане. Уже в мягких условиях опыта (при 20° и нормальном давлении

Таблица 1

Степень превращения 2-этилантрахинона в 2-этилтетрагидроантрагидрохинон (в процентах)

Состав растворителя	Расход водорода в молях				
	0,3	0,5	0,95	2,0	3,0
Диоксан	1	2	8	45	98
Диоксан 99% + спирт 1%	*	1	5	50	96
Диоксан 90% + спирт 10%	*	*	*	46	98
Диоксан 50% + спирт 50%	*	*	*	48	92
Диоксан 99,7% + диметилформамид 0,3%	*	*	*	42	90
Диоксан 99% + диметилформамид 1%	*	*	*	40	95
Диметилформамид	*	*	*	Не поглощается	

Примечание. Знак * <0,2%, так как в наших условиях полярографический метод позволял определять наличие до 0,2% 2-этилтетрагидроантрагидрохинона в 2-этилантрахиноне.

начиает образовываться 2-этилтетрагидроантрагидрохинон. После поглощения 0,3 моля водорода в продуктах реакции определен 1% тетрагидрохинона, после поглощения 0,5 моля водорода 2%, после 0,75 моля водорода 4%, а после 0,95 моля водорода 8% тетрагидрохинона. Таким образом, тетрагидроантрагидрохинон образуется преимущественно после поглощения 0,5 моля водорода. Прибавление к диоксану 1% спирта несколько повышает специфичность процесса: после поглощения 0,5 моля водорода образовался 1% 2-этилтетрагидроантрагидрохинона, а после 0,95 моля водорода 5%. При гидрировании в растворителе, содержащем 90% диоксана и 10% спирта или равные объемы диоксана и спирта, тетрагидрохинон не обнаружен в продуктах реакции даже при поглощении 0,95 моля водорода.

В отличие от диоксана, в диметилформамиде реакция протекает совершенно селективно: поглощается 1 моль водорода и гидрируются только хинонные группы. Особенно интересно, что селективность процесса наблюдается и при прибавлении 1% или даже 0,3% диметилформамида к диоксану. Сильное влияние, оказываемое столь небольшой добавкой посторонней примеси, по-видимому, объясняется тем, что диметилформамид избирательно адсорбируется на катализаторе и вытесняет образующийся гидрохинон или хингидрон с его поверхности. Как было показано нами недавно, пиридин действует аналогично, с той, однако, разницей, что пиридин адсорбционно вытесняет, вероятно, не только образующийся гидрохинон, но и исходный 2-этилантрахинон, так как в его присутствии резко снижается скорость реакции. Как уже указывалось, действие диметилформамида, отличное от пиридина, замечательно еще и тем, что в его присутствии не только подавляется реакция гидрирования ядра, но и возрастает скорость восстановления хинонных групп. Однако это действие сильно изменяется с изменением концентрации диметилформамида в смешанном растворителе, тогда как для достижения селективности процесса достаточно очень небольшой примеси его.

Таким образом, состав смешанного растворителя существенно влияет на скорость и селективность процесса. Диоксан благоприятствует гидрированию ядра 2-этилантрахинона. При 20° и нормальном давлении в среде диоксана гидрируется одно из двух его ароматических колец, октагидропроизводное не обнаружено. Образование тетрагидропроизводного происходит с самого начала процесса и ускоряется после поглощения 0,5 моля водорода. Прибавление полярного компонента к диоксану приводит к увеличению скорости восстановления хинонных групп и к подавлению реакции гидрирования ядра хинона. При добавлении даже небольшого количества диметилформамида (0,3%) к диоксану гидрирование 2-этилантрахинона протекает селективно. Повышение селективности процесса достигается, по-видимому, за счет увеличения скорости гидрирования хиноновой группы и адсорбционного вытеснения молекул гидрохинона. Степень селективности при этом зависит от природы и количества добавленного полярного растворителя.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

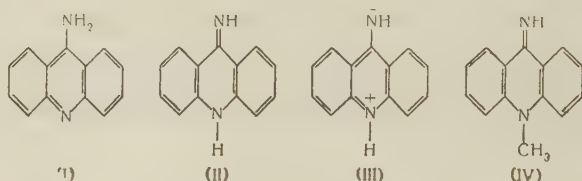
¹ У. Шамб, Ч. Сеттерфильд, Р. Вентворс, Перекись водорода, ИЛ, 1958.
W. Stumpf, Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxans Verlag, Chemie, GMBH,
Weinheim Bergstr., 1956. ³ Б. В. Иоффе, ЖОХ, 25, 902 (1955). ⁴ В. Е. Дикент,
Бав. лаб., 24, 951 (1958).

Ю. Н. ШЕЙНКЕР и Е. М. ПЕРЕСЛЕНИ

О СТРОЕНИИ 9-АМИНОАКРИДИНА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 29 X 1959)

В работах различных авторов уже приводились доводы как в пользу амино- (¹⁻⁵) (I), так и в пользу иминостроения (⁶⁻⁹) (II) 9-аминоакридина.



В некоторых из этих работ (^{3, 6, 7}) использовались данные инфракрасных спектров, более подробное рассмотрение которых было произведено в работе А. В. Карякина и А. В. Шабли (⁸), выдвинувших представление внутриионизованном иминном строении 9-аминоакридина (III). Это представление основывалось авторами на близости полос $\nu(\text{N—H})$ в и.-к. спектре 9-аминоакридина, 9-акридонина и солянокислого акридиния и на отнесении полос 1650 и 1570 см^{-1} в спектре 9-аминоакридина к деформационному колебанию группы $\text{C—}\bar{\text{N}}\text{—H}$ и соответственно группы $\geq\bar{\text{N}}\text{—H}$.

Однако сделанные этими авторами отнесения полос в спектрах и полученные при этом выводы вызывают возражения. Так в недавней работе Мейсона (¹⁰) было показано, что положение полос $\nu(\text{N—H})$ в спектре 9-аминоакридина хорошо согласуется с амино-, а не иминостроением этого соединения. Отнесение полосы 1570 см^{-1} к деформационному колебанию $\geq\bar{\text{N}}\text{H}$ противоречит систематическому наличию этой полосы в спектрах большинства гетероциклических аминов и других изомерных аминоакридинов, имеющих аминостроение и значит не содержащих группировки $\geq\bar{\text{N}}\text{H}$. Отнесение второй полосы 1650 см^{-1} вообще не подкреплено в работе (⁸) какими-либо сопоставлениями и не согласуется с литературными данными (¹¹).

Неправильность отнесения полосы 1650 см^{-1} к деформационному колебанию C—N—H проявляется также при рассмотрении полученного нами и.-к. спектра N-метил-9-акридонимина (IV), имеющего заведомо закрепленное иминное строение. В спектре этого соединения отсутствуют полосы поглощения в указанной области и первая интенсивная полоса поглощения наблюдается при 1613—1600 см^{-1} (рис. 1), причем, как будет видно из дальнейшего, она не имеет отношения к деформационному колебанию $\text{C—}\bar{\text{N}}\text{—H}$, а, видимо, обусловлена валентным колебанием внекольцевой связи C=N .

При допущении аминостроения 9-аминоакридина полосу 1650 см^{-1} можно отнести к деформационному колебанию NH_2 , а полосу 1570 см^{-1}

колебанию гетероциклического ядра молекулы. Вместе с тем рассматриваемые полосы могут быть удовлетворительно интерпретированы и при принятии иминостроения (полоса 1650 см^{-1} — валентное колебание внекольцевой иминной связи $\text{C}=\text{N}$; полоса 1570 см^{-1} — колебание гетероциклического ядра или деформационное колебание $\text{C}=\text{N}-\text{H}$). Выбор правильного отнесения полос 1650 и 1570 см^{-1} в спектре 9-амиоакридина, а следовательно, и решение вопроса о строении молекул этого соединения нам казалось возможным осуществить при рассмотрении изменений в и.к. спектре 9-амиоакридина при его дейтерировании по аминогруппе. Действительно, если 9-амиоакридин является амином, то при дейтерировании полоса 1650 см^{-1} в и.к. спектре должна резко сместиться в длинноволновую область, поскольку частота этого колебания непосредственно зависит от массы атомов, участвующих в колебании. Если же исследуемое соединение — имин и рассматриваемая полоса обусловлена валентными колебаниями внекольцевой связи $\text{C}=\text{N}$, то дейтерирование может вызвать лишь небольшое смещение соответствующей полосы.

Имеющиеся в литературе данные по алифатическим аминам и анилину (^{12,13}) показывают, что действительно полоса δNH_2 (при $1620\text{—}1630\text{ см}^{-1}$) при дейтерировании исчезает, а новая полоса, обусловленная, очевидно, колебаниями δND_2 , появляется в области $1190\text{—}1200\text{ см}^{-1}$. Последняя полоса в N-дейтероанилине отличается малой интенсивностью. Совершенно такая же картина наблюдается и при проведенном нами сравнении спектров ряда гетероциклических аминов со спектрами их N-дейтеропроизводных (рис. 2) — при дейтерировании практически полностью исчезает полоса δNH_2 в этих соединениях ($1620\text{—}1650\text{ см}^{-1}$) без появления в непосредственной близости новых полос поглощения. В спектрах практически неизменными остаются полосы при $1530\text{—}1600\text{ см}^{-1}$, очевидно, обусловленные колебаниями гетероциклов. В и.к. спектре 9-амиоакридина при дейтерировании также исчезает полоса поглощения при 1660 см^{-1} и сохраняется неизменной полоса при 1565 см^{-1} (полосы 1650 и 1570 см^{-1} по (⁸)).

Дейтерирование N-метилакридонимина — вещества с закрепленным иминным строением — практически не меняет положения его наиболее интенсивной раздвоенной полосы ($1600\text{—}1613\text{ см}^{-1}$), а вызывает лишь некоторое расширение ее ($1623\text{—}1595\text{ см}^{-1}$) (рис. 1). При этом можно также отметить исчезновение полосы 1555 см^{-1} .

Из приведенных данных следует, что иминному строению соединения отвечает полоса $1600\text{—}1613\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{C}=\text{N}$; не меняется при дейтерировании) и полоса 1555 см^{-1} ($\delta\text{C}=\text{N}-\text{H}$; при дейтерировании перемещается в другую область) — обе полосы отсутствуют в спектре 9-амиоакридина. Аминному строению соответствуют полосы 1660 см^{-1} (δNH_2 ; при дейтерирова-

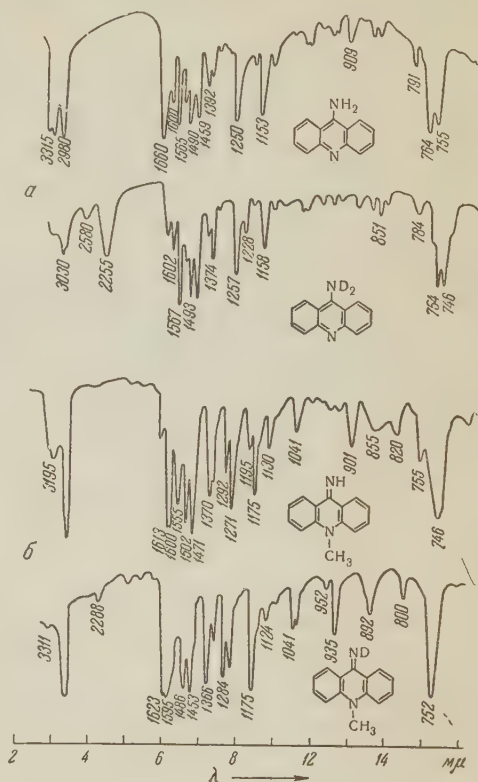


Рис. 1. И.к. спектры: а — 9-амиоакридина, б — N-метил-9-акридонимина и их N-дейтеро-производных

нии перемещается в другую область) и 1565 см^{-1} (колебания гетероциклического ядра; при дейтерировании неизменна) — обе содержатся в спектре 9-аминоакридина. Таким образом, из полученных результатов вытекает, что 9-аминоакридин представляет собой аминосоединение.

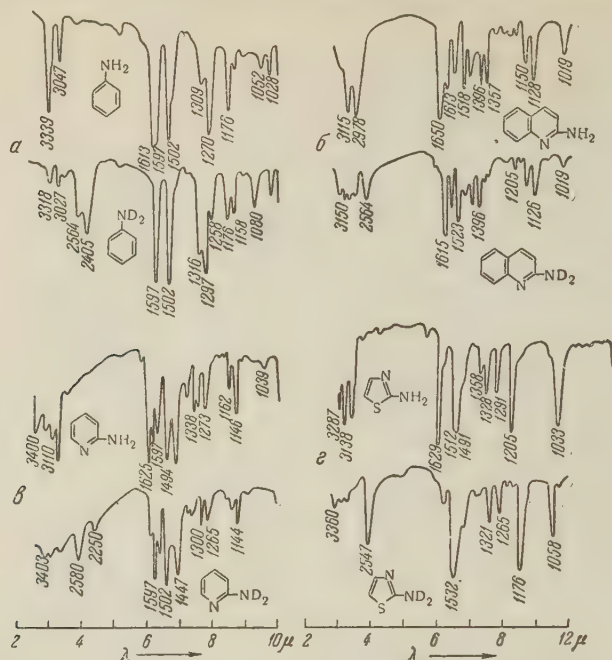


Рис. 2. И.-к. спектры: а — анилина, б — 2-аминопиридина, в — 2-аминохинолина, г — 2-аминотиазола и их N-дейтеропроизводных

Другим независимым подтверждением сделанного вывода является рассмотрение спектральных данных для 9-ацетиламиноакридина. Если 9-аминоакридин был акридонимом, то его моноацетильное производное должно было бы тем более иметь иминное строение, ибо ацидифицирующее действие ацетильной группы может лишь усилить тенденцию к существованию соединения в иминной форме (15).

Однако из инфракрасных (рис. 3) и ультрафиолетовых спектров однозначно вытекает аминостроение 9-ацетиламиноакридина (ср. также (14)) и, следовательно, аминостроение 9-аминоакридина.

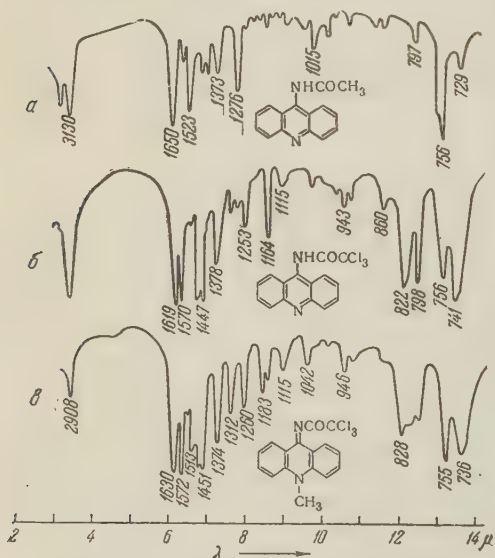


Рис. 3. И.-к. спектры: а — 9-ацетиламиноакридина, б — 9-трихлорацетиламиноакридина и в — N-метил-9-трихлорацетиламиноакридина

Лишь введение в аминогруппу 9-аминоакридина значительно более сильного ацидифицирующего заместителя (остатка трихлоруксусной кислоты) вызывает появление акридониминной формы в растворах и переход соединения в эту форму в кристаллах (рис. 3). На основании оценки соде-

кания иминной формы 9-трихлорацетиламиноакридина в растворах можно считать, что по тенденции к переходу в иминоформу 9-аминоакридин занимает промежуточное положение между 2-аминохинолином и 2-амино-гиазолом (¹⁵), для которых по приближенным данным (¹⁶) величина $K_{\text{тамин}}^{\text{имин}}$ имеет в растворах порядок 10^{-5} .

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
29 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Craig, L. Short, J. Chem. Soc., 1945, 419. ² J. Wilkinson, I. Finar, J. Chem. Soc., 1946, 115. ³ L. Short, J. Chem. Soc., 1952, 4584. ⁴ З. В. Пушкарёва, З. Ю. Кокоско, ДАН, 93, 77 (1953). ⁵ А. К. Сухомлинов, ЖОХ, 28, 1039 (1958). ⁶ А. В. Карякин, А. М. Григоровский, Н. Г. Ярославский, ДАН, 67, 649 (1949). ⁷ R. Acheson, M. Burshatall et al., J. Chem. Soc., 1954, 3742. ⁸ А. В. Карякин, А. В. Шабля, ДАН, 116, 969 (1957). ⁹ Л. В. Левшин, А. П. Хованский, Оптика и спектроскопия, 2, 747 (1957). ¹⁰ S. Mason, J. Chem. Soc., 1959, 1281. ¹¹ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957, стр. 308. ¹² A. Gray, R. Lord, J. Chem. Phys., 26, 690 (1957). ¹³ H. Richter, Zs. phys. Chem. BDR, 9, 393 (1956). ¹⁴ А. К. Сухомлинов, Реф. докл. VIII Менделеевского съезда, секция органич. химии и технологии, М., 1959, стр. 321. ¹⁵ Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, Н. П. Зосимова, Ю. И. Померанцев, ЖФХ, 33, 2096 (1959). ¹⁶ S. J. Angyal, C. L. Angyal, J. Chem. Soc., 1952, 1461.

Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА
РЕАКЦИЯ ИЗОПРОПИЛЬНОГО РАДИКАЛА С МОЛЕКУЛОЙ
КИСЛОРОДА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 26 X 1959)

В литературе отсутствуют сведения о работах, посвященных изучению прямого взаимодействия изопропильных радикалов с молекулярным кислородом. Работы по изучению фотохимического окисления углеводородов никак нельзя признать такими, в которых изучается прямое взаимодействие алифатических радикалов и кислорода, поскольку свет воздействует не только на углеводороды, но и на кислород (¹), а также на продукты окисления, образуя при этом новые радикалы и атомы, такие, как Н и О. Благодаря этому в фотохимической методике не разделяются продукты реакции на первичные, вторичные, квадратичные и т. д., а поэтому трудно сделать однозначные выводы о механизме реакции. Это особенно относится к ртутно-сенсibilизированным реакциям.

Мы поставили перед собой задачу исследования продуктов реакции изопропильного радикала с молекулой кислорода в наиболее чистых условиях, в которых воздействие света на продукты реакции, имеющие место в условиях фотохимических опытов, а также образование атомов Н и О было бы исключено. С этой целью мы использовали методику, уже применявшуюся нами (^{2,3}) при исследовании реакций этильного радикала с молекулой кислорода.

Эксперимент и его обсуждение

Изопропильные радикалы нами получались воздействием атомов Н, вытягиваемых струей из разряда в Н₂ на пропилен. Конусообразное сопло между разрядом и реакционным сосудом позволяло разделять зону получения атомов Н от зоны реакции $H + C_3H_6 \rightarrow \text{изо-}C_3H_7$. Поверхность реакционного сосуда была покрыта КСl. Преимущественное образование изопропильного радикала при взаимодействии $H + C_3H_6$ показано работами Брэдли, Мелвиля и Робба (⁴). Во избежание возможных квадратичных реакций $H + C_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_2H_5$ пропилен в зону реакции подавался в количестве 0,3—0,5 мм рт. ст., что более чем на порядок величины превышало концентрацию атомов водорода. Специальными опытами — помещением струи зеркал, покрытых сажой, — было показано, что при таких подачах пропилена атомы водорода уже на расстоянии 2 см от места смешения не обнаруживаются, что свидетельствует о быстрой их реакции с пропиленом. Для получения достоверных сведений о реакциях алифатических радикалов с молекулой кислорода очень важным является отсутствие атомов Н в зоне смешения радикалов с молекулой кислорода.

Поэтому молекулярный кислород в наших опытах подавался в зону реакции на расстояние 2 и более сантиметров от сопла. Подача кислорода на такие расстояния давала гарантию отсутствия взаимодействия атомов Н с молекулой О₂. Следует заметить, что такая гарантия получается только тогда, когда не имеет места обратная диффузия кислорода, зависящая от скорости струи несущего газа и концентрации кислорода. Отсутствие атомов Н в зоне реакции важно потому, что в условиях струи и низких темп

тур и давлений имеет место, как это показали авторы ⁽⁵⁾, реакция образования атомов кислорода на стенке $H + O_2 \rightarrow OH + O$, которая носит свой вклад в продукты реакции.

Наличие параллельно идущих реакций атомов кислорода с углеводородами и алифатических радикалов с молекулярным кислородом не позволяет получить однозначного ответа ни о продуктах реакции, ни о механизме реакции.

Среди кислородсодержащих продуктов реакции изопропильного радикала с молекулой кислорода можно было бы ожидать гидроперекись, ацетон, муравьиный и муравьиный альдегиды, изопропиловый спирт. Продукты реакции вместе с пропиленом собирались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, а затем подвергались анализу. Перекись определялась полярографически и титрованием выделившегося J_2 после приливания раствора KJ в кислой среде. Перекись водорода в наших опытах отсутствовала. Ацетон определялся фурфурольным методом. Альдегиды анализировались полярографическим методом; кроме того, формальдегид определялся с помощью чувствительной реакции (раствор солянокислого фелгидразина + раствор красной окисной соли + HCl). Изопропиловый спирт обнаруживался качественно реакцией с *m*-нитробензальдегидом.

Результаты анализа продуктов реакции нескольких опытов представлены в табл. 1. Опыты велись при общем давлении $P_{об} = 8$ мм и температуре 150° . Скорость подачи пропилена составляла $4,15 \cdot 10^{18}$ мол/сек. Кислород подавался на расстоянии 3 см от места смешения атомов H с пропиленом. В этих условиях опытов в качестве продуктов реакции изопропиловых радикалов обнаруживаются: перекись, ацетон и изопропиловый спирт. Тщательные поиски альдегидов (муравьиного и уксусного) привели к отрицательному результату. Поскольку в продуктах реакции обнаруживается перекись, то образование перекисных радикалов *изо*- $C_3H_7O_2$ не вызывает сомнений. Предположив наличие изомеризации перекисного радикала, следует ожидать образования радикала CH_3O и ацетальдегида, однако альдегиды в условиях наших опытов не образуются. Можно было думать, что причиной отсутствия альдегидов была недостаточно высокая температура, при которой *изо*- $C_3H_7O_2$ -радикал может распадаться. Поэтому для изучения свойств изопропилперекисных радикалов при температуре более высокой, чем 150° , был создан новый температурный режим установки. Сначала на расстоянии 9 см от сопла в реакционном сосуде поддерживалась температура 150° (в этих условиях образуется *изо*- $C_3H_7O_2$ -радикал, так как в продуктах реакции обнаруживается перекись), а затем на протяжении следующих 25 см реакционного сосуда температура поддерживалась 350° .

Предполагалось, что перекисный радикал, образующийся в температурной зоне 150° , будет распадаться как только он попадет в зону при 350° , и мы будем наблюдать соответствующие изменения в продуктах реакции. В опыте действительно эти изменения в продуктах реакции наблюдались, но совсем не те, которые мы ожидали. Результаты опытов в новых температурных условиях изложены в табл. 2. Эти опыты велись при $P_{об} = 8$ мм ст. Скорость подачи пропилена и место подачи молекулярного кислорода в зону реакции были теми же, что и в опытах, представленных в табл. 1.

Как видно из табл. 2, повышение температуры привело к уменьшению выхода перекиси примерно в 10 раз, уменьшение ацетона произошло незначительное и в то же время альдегидов не появилось, несмотря на тщательные поиски и ожидания. Поскольку повышение температуры до 350° при-

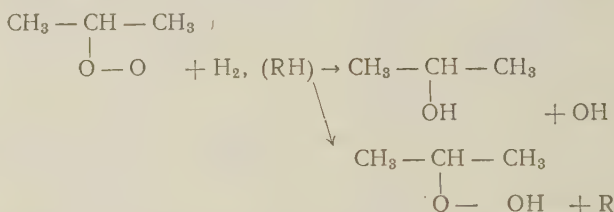
Т а б л и ц а

Скорость подачи O_2 , $1 \cdot 10^{-17}$ мол/сек	Скорость накопления перекиси, $1 \cdot 10^{-18}$ мол/сек	Скорость накопления ацетона, $1 \cdot 10^{-18}$ мол/сек	Образование альдегидов
5,48	0,31	0,1	Не обнаруж.
6,4	0,36	0,1	Не обнаруж.
8,2	0,29	0,1	Не обнаруж.

Таблица 2

Скорость подачи O_2 , $1 \cdot 10^{-17}$ мол/сек	Скорость накопления перекиси, $1 \cdot 10^{-16}$ мол/сек	Скорость накопления ацетона, $1 \cdot 10^{-16}$ мол/сек	Образование альдегидов	Образование изопропилового спирта
5,5	0,03	0,08	Не обнаруж.	Не обнаруж.
6,5	0,03	—	Не обнаруж.	Не обнаруж.
5,5	—	0,08	Не обнаруж.	Не обнаруж.

водит к распаду *изо*- $C_3H_7O_2$ -радикала (о чем свидетельствует резкое уменьшение выхода перекиси), но при этом альдегиды не образуются, то можно было ожидать увеличения изопропилового спирта или ацетона. Однако изопропиловый спирт при этой температуре также не был обнаружен, и в то время как при 150° спирт обнаруживается, а выход ацетона также уменьшается. Этот опытный факт свидетельствует о том, что при сравнительно низких температурах (150°) радикал *изо*- $C_3H_7O_2$ в параллельных реакциях образует перекись и спирт. Естественно предположить для образования этих продуктов следующие акты:



Распад изопропилперекисного радикала влечет за собой исчезновение перекиси и спирта как продуктов реакции. Поскольку альдегиды при этом также не образуются, то остается предположить, что распад перекисного радикала происходит обратно на изопропильный радикал и молекулярный кислород:



Объяснение исчезновения перекиси при 350° распадом самой перекиси противоречит опыту, поскольку распад перекиси не должен был бы сопровождаться исчезновением изопропилового спирта.

Что касается образования ацетона в условиях наших опытов, то мы предполагаем, что он образуется на поверхности, аналогично тому, как ацетальдегид образуется при взаимодействии этильного радикала с кислородом [1]. Однако если образование ацетальдегида на поверхности KCl из C_2H_5 радикала нам удалось доказать тем, что с помощью обработки реакционного сосуда и покрытия KCl мы получили в качестве продукта реакции только гидроперекись, то в случае реакции *изо*- $C_3H_7O_2$ покрытие сосуда KCl приводит к исчезновению ацетона из продуктов реакции. Отсутствие образования ацетальдегида при реакции *изо*- $C_3H_7 + O_2$ и распад *изо*- $C_3H_7O_2$ радикала при повышении температуры без появления при этом альдегидов и изопропилового спирта дают основание предположить, что если *изо*- $C_3H_7O_2$ -радикалы образуются, то дальнейший их путь превращения состоит или в образовании гидроперекиси или в распаде без образования альдегидов и спиртов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
20 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. H. Burgess, J. C. Robb, Trans. Farad. Soc., **54**, 1015 (1958). ² Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1192. ³ Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Л. М. Постников, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 277. ⁴ J. N. Bradley, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc. (London), **1956**, 339. ⁵ Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, ЖФХ, **32**, 2780 (1956). ⁶ Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Т. АЛЕКСАНЫЯ и Х. Е. СТЕРИН

ОБ ОРИЕНТАЦИИ π -ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛАКА
В ЦИКЛОПРОПАНОВОМ КОЛЬЦЕ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 4 I 1960)

При исследовании спектров комбинационного рассеяния углеводородов, где трехчленное кольцо находится рядом с двойной связью или фенильным кольцом, мы обнаружили аномальное усиление интенсивностей некоторых линий трехчленного кольца и двойной связи или обоих колец по сравнению с теми же линиями алкилциклопропанов, алкилбензолов и алкенов, т. е. соединений, где имеется только по одному из названных структурных элементов (¹). Аналогичный эффект, но более ярко выраженный, хорошо известен в сопряженных системах, поэтому наблюдаемое явление было приписано сопряжению трехчленного кольца с двойной связью (простой и ароматической).

Как известно, эффект сопряжения двух π -связей максимален, когда их π -электронные облака параллельны, и чем больше отступления от параллельности, тем слабее эффект сопряжения. Мы исследовали спектры комбинационного рассеяния стереоизомеров 1,2-дифенил- и 1-фенил-2-циклопропилциклопропана (²). Как показал расчет, у цис-изомеров наиболее благоприятные для сопряжения взаимные ориентации циклопропильных и фенильных колец не могут быть реализованы из-за стерических препятствий. Наоборот, у транс-изомеров такие ориентации допустимы. И действительно, сравнение спектров каждой пары изомеров однозначно показало, где сопряжение сильнее. На этом основании была приписана цис-форма ижекипящим изомерам и транс-форма — вышекипящим *.

Особый интерес представляют результаты исследования стереоизомеров 1-фенил-2-циклопропилциклопропана. В спектре цис-изомера эффект сопряжения практически отсутствует; в спектре же транс-изомера величина эффекта такая же, как и в случае фенилциклопропана. Рассмотрение конфигураций цис-изомера показало, что стерические препятствия минимальны, когда фенильное и циклопропановое кольцо занимают взаимное положение А (рис. 1); в этом случае, согласно теории (⁵, ⁶), сопряжение не должно иметь места **.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют в пользу существующих представлений о строении трехчленного цикла. Но этот вывод нельзя было считать окончательным, поскольку различие между наиболее выгодной в стерическом отношении конформацией А цис-1-фенил-2-циклопропилциклопропана и другими возможными, но стерически менее выгодными конформациями, в том числе и теми, где фенильное кольцо занимает по отношению к циклопропановому кольцу положение Б, невелико. По-

* Влияние стереохимического фактора на условия сопряжения трехчленного цикла заместителями было изучено также Кромвеллом с сотр. (³, ⁴) на примере некоторых производных этиленимина. Эти авторы судили о сопряжении по поведению полосы поглощения в ближней у.-ф. области и полосы поглощения $C=O$ в н.-к. спектре. Мы полагаем, что для той цели наиболее удобны и надежны спектры комбинационного рассеяния света (см. (²)).

** Теория утверждает, что π -электронные «восьмерки» в молекуле циклопропана расположены в плоскости кольца, перпендикулярной к плоскостям CH_2 -групп (⁵).

этому для более уверенного суждения о строении трехчленного кольца следовало изучить такое соединение, где в силу стерических особенностей одной из рассмотренных конформаций А или Б закреплена более жестко.

В качестве такого объекта исследования был выбран 1,1-дифенилциклопропан, где, по предположению, каждое из фенильных колец должно, в си-

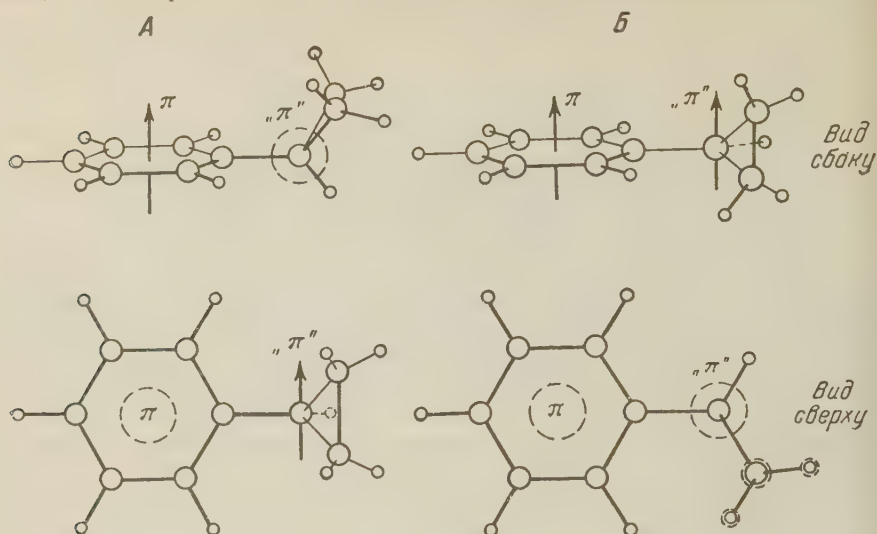


Рис. 1

стереохимических особенностей, занимать по отношению к циклопропановому кольцу положение А. Методика измерения частот и интенсивностей в максимуме линий описана ранее (7). Интегральные интенсивности определялись непосредственным измерением по контуру линии через каждые 1—1,2 см⁻¹.

1,1-Дифенилциклопропан

$\Delta\nu$ (см⁻¹): 150 (60,ш) *, 211 (49), 220(50), 263 (14), 285(6), 302(34), 325(3), 336(3), 375(12), 402(45), 451(8), 479(5), 499(2), 537(14), 551(7, ф), 563(13), 582(26), 621(90, р), 655(6), 670(6), 692(125, р), 708(3), 744(4), 738(3), 763(23), 773(12, ф), 808(5), 825(10,ш), 842(17,ш), 875(32), 935(60), 989(15, р), 1002(540, р), 1026(40), 1032(140), 1053(3), 1085(6), 1129(41), 1157(47), 1179(20), 1192(19), 1265(50), 1280(88), 1298(80), 1313(20), 1328(35), 1342(10), 1355(5,ш), 1404(2), 1426(12), 1444(10), 1460 (27), 1476(3,ш), 1496(12), 1580(34), 1601(250,ш), 1634 ** (3), 1684 ** (3,ш), 2426 (15, ф), 2449(5,ш, ф), 2495(20,ш), 2524(10,ш), 2560(20,ш), 2842 (5,ф), 288(110,ф), 2909(15,ф), 2931(10,ф), 2978(50), 3005(190, ш), 3064(470), 3084(70), 7315(30), 3200(20).

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты измерений интегральных интенсивностей линии ~1600 см⁻¹ спектра 1,1-дифенилциклопропана, а также спектров 1-фенил-2-циклопропил- и 1,2-дифенилциклопропанов, изученных ранее. Можно видеть, что интенсивность линии ~1600 см⁻¹ 1,1-дифенилциклопропана гораздо меньше, чем у стереоизомеров 1,2-дифенилциклопропана. Интенсивность этой линии 1,1-дифенилциклопропана, приходящаяся на одно фенильное кольцо, лишь вдвое больше, чем у различных алкилбензолов и примерно такая же, как у цис-изомера 1-фенил-2-циклопропилциклопропана. Поскольку ориентация каждого из фенильных колец относительно циклопропильного в молекуле 1,1-дифенилциклопропана может считаться достаточно определенной (А), легко заключить, что в этом случае фенильное

* Обозначения: ш — широкая, р — резкая, ф — фон.

** Не исключено, что эти линии принадлежат примесям.

Таблица 1

Интегральные интенсивности I_{∞} линии ~ 1600 см⁻¹ некоторых ароматических соединений

Соединения	I_{∞}	I_{∞} в расчете на одно фенильное кольцо
Толуол	290	290
Изопропилбензол	330	330
Фенилциклопропан	1150	1150
Цис-1,2-дифенилциклопропан	2200	1100
Транс-1,2-дифенилциклопропан	4100	2050
Цис-1-фенил-2-циклопропилциклопропан	600	600
Транс-1-фенил-2-циклопропилциклопропан	1100	1100
1,1-Дифенилциклопропан	1300	650

и циклопропильное кольца сопряжены относительно слабо. Как указано выше, это согласуется с выводом теории, что π -электронное облако расположено в плоскости трехчленного кольца и тем самым, по-видимому, подтверждает правильность ее исходных предпосылок. Надо заметить, что относительно слабое сопряжение между циклопропановым и фенильным кольцами в 1,1-дифенилциклопропане подтверждается и химическими данными: из всех изученных дифенилциклопропанов рассматриваемое соединение характеризуется наименьшей скоростью гидрирования с расщеплением C — C связи трехчленного кольца (⁸).

В заключение отметим, что в спектре 1,1-дифенилциклопропана присутствует очень характерная для циклопропанового кольца интенсивная линия валентных колебаний C — H связей около 3005 см⁻¹ (¹).

Комиссия по спектроскопии
при Отделении физико-математических наук
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Т. Александрян, Х. Е. Стерин и др., Матер. X Всесоюзн. совещ. по спектроскопии, Львов, 1956; Физ. сборн. Львовск. унив., в. 3(8), 64 (1957). ² В. Т. Александрян, Х. Е. Стерин и др., Оптика и спектроскопия, 7, 178 (1959). ³ N. H. Cromwell, M. A. Graff, J. Org. Chem., 17, 414 (1952). ⁴ N. H. Cromwell, G. V. Hudson, J. Am. Chem. Soc., 75, 872 (1953). ⁵ A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., 45, 179 (1949). ⁶ C. A. Coulson, W. E. Moffit, Phil. Mag., 40, 1 (1949). ⁷ В. Т. Александрян, Х. Е. Стерин, Оптика и спектроскопия, 3, 562 (1957). ⁸ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, ДАН, 130, № 2 (1960).

Е. М. ГАМУС-ЧЕРНЯВСКАЯ, С. Ш. РЕЗНИКОВА и А. Д. СТЕПУХОВИЧ

**СОСТАВ ПРОДУКТОВ И МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАННОГО
КРЕКИНГА ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 XII 1959)

Состав продуктов инициированного добавками азометана крекинга алканов до сих пор не изучен. Хотя изучение кинетики инициированного крекинга по измерениям Δp во времени с учетом распада инициатора позволяет заключить о положительности инициирования (¹⁻³), все же необходимы прямые доказательства инициирования распада алканов, полученные на основании изучения состава продуктов распада смеси алкан—инициатор. Изучение состава продуктов инициированного крекинга является совершенно необходимым также для выяснения механизма инициированного крекинга и его отличий от обычного распада алканов.

В настоящей работе впервые подробно изучен методом газовой хроматографии состав продуктов инициированного добавками азометана крекинга пропана и бутанов. Изучение инициированного крекинга по составу продуктов дает несомненное доказательство того, что инициирование распада алканов происходит в заметных размерах, что является, пожалуй, наиболее веским доводом в пользу радикально-цепного механизма термического крекинга. Тем самым получают апробацию выводы о положительности инициирования, которые были сделаны на основе чисто кинетических данных и не были свободны от возражений. Вместе с тем изучение состава продуктов инициированного крекинга приводит к новым выводам о механизме инициированного крекинга.

Сложная вакуумная установка, собранная с целью комплексного изучения кинетики и состава продуктов инициированного крекинга алканов, была описана нами ранее (⁴).

Результаты анализов продуктов инициированного крекинга пропана и бутанов, полученные на хроматографической колонке и помещенные в табл. 1, показывают, что ни пропан (364°, 80 мм, время крекинга 10 мин.) ни бутаны (355°, 70—76 мм, время крекинга 10 мин.) сами по себе в условиях распада инициатора не распадаются. Введение небольших добавок азометана (1—3%) вызывает крекинг алканов на значительную глубину. В инициированном крекинге пропана представлены направления дегидрогенизации и деметанизации; по сравнению с обычным крекингом уже при небольших добавках азометана (1—3%) реакция дегидрогенизации превосходит в три раза реакцию деметанизации, тогда как в термическом крекинге, в приблизительно аналогичных условиях по давлению и глубине реакции дегидрогенизации и деметанизации происходят равноправно, и несколько преобладает деметанизация. Кроме того, выход метана с самого начала почти вдвое превышает выход этилена. При обычном крекинге пропана выходы метана и этилена остаются равными вплоть до очень больших глубин распада. При малых добавках наблюдается высокий выход этана, что обусловлено не только распадом азометана, но и усиливающейся, в условиях инициированного крекинга, реакцией рекомбинации метил-радикалов.

Таблица 1

состав продуктов индуцированного добавками азометана крекинга пропана и бутанов
(в объемных процентах)

P , мм	P , азометана, мм	N_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	C_4H_{10}
Пропан (364°, 10 мин.)										
80,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
77,6	2,4 (3%)	3,3	1,5	0,75	0,44	1,65	1,79	90,5	—	—
74,4	5,6 (7%)	4,16	2,6	4,4	2,8	3,51	2,8	79,5	—	—
72,0	8,0 (10%)	7,18	3,1	5,63	3,36	4,2	3,24	73,4	—	—
—	2,2 в среде CO_2 (70 мм)	50,0	—	—	—	5,0	—	—	—	—
Бутан (355°, 10 мин.)										
70,0	—	0	0	0	0	0	—	0	0	100
70,0	2,1 (3%)	2,59	0,97	7,46	2,39	2,33	9,72	0,77	1,1	72,64
70,0	2,1 (3%)	2,59	0,97	7,79	2,27	2,33	9,67	0,84	1,1	72,72
—	2,1 в среде CO_2 (70 мм)	50,0	—	—	—	50,0	—	—	—	—
Изобутан (355°, 10 мин.)										
76,0	—	0	0	0	0	0	0	0	0	100
76,0	0,76 (1%)	1,2	1,47	4,44	0,48	0,7	2,2	0,9	1,47	87,63
76,0	2,4 (3%)	2,8	1,6	7,48	0,5	0,75	4,1	1,13	1,5	80,1
76,0	3,8 (5%)	5,2	1,75	8,52	0,7	0,85	6,3	1,1	1,63	72,75
76,0	5,3 (7%)	6,0	1,8	10,76	0,7	1,1	6,35	~1,0	1,64	70,56
76,0	7,6 (10%)	5,9	1,86	11,45	0,7	1,24	6,5	~1,1	1,65	68,72

С увеличением концентрации добавок азометана (7—10%) увеличивается глубина инициированного крекинга, но в меньшей степени, чем в области малых добавок, и реакция демеетанизации начинает все более преобладать. С увеличением концентрации добавки от 3 до 10% выход этилена увеличивается в 7,5 раз, в то же время выход C_3H_6 увеличивается только в 2 раза. Выход метана по-прежнему значительно превышает выход этилена, а выход этана составляет долю, несколько большую половины от выхода азота.

Эти результаты доказывают не только инициирующее влияние CH_3 -радикалов на распад пропана, но и указывают еще более отчетливо, чем это наблюдалось нами в обычном крекинге ⁽⁴⁾, на усиление реакций демеетанизации. При увеличении концентрации азометана в интервале 3—10% отношение $C_2H_4 : C_3H_6$ увеличивается от 0,25 до 1, т. е. приблизительно пропорционально концентрации азометана. Сдвиг в сторону демеетанизации наиболее вероятно объяснить за счет реакции изомеризации изопропильных радикалов, преимущественно образующихся при более низких температурах, в пропильные радикалы. Менее вероятным кажется увеличение выхода $CH_3CH_2 - \dot{C}H_2$ -радикалов при увеличении концентрации радикалов CH_3 .

Повышенный выход CH_4 по сравнению с C_2H_4 показывает, что радикалы CH_3 распределяются между пропаном и азометаном. В случае распада чистого азометана также несомненно происходит реакция между CH_3 и азометаном с образованием метана. Следовательно, в молекуле азометана двойная связь $N = N$ ослабляет $C - H$ -связь в β -положении, подобно тому, как $C - C$ ослабляет $C - H$ -связь в метиловой группе пропилена. С другой стороны, $C - H$ -связь в азометане менее прочна, чем вторичная $C - H$ -связь в пропане. В свете этих данных распад азометана не является истинной мономолекулярной реакцией, как это наблюдалось нами и при изучении кинетики распада азометана.

Повышенный выход этана, возможно, связан с реакцией присоединения CH_3 к азометану: $CH_3 + CH_3N = NCH_3 \rightarrow (CH_3)_2N - NCH_3$, с последую-

щей регенерацией азометана по реакции



Это эквивалентно рекомбинации в объеме, посредником в которой служит молекула азометана, а не стенки. Распад азометана в среде углекислого газа происходит целиком на азот и этан. В среде алкана распад может происходить иначе, что представляет интерес для осуществления инициированного крекинга.

В инициированном крекинге бутана наблюдаются те же направления, приблизительно такие же соотношения продуктов, как и в обычном крекинге. Парные продукты образуются с равными выходами (несколько больше образуется C_3H_6 по сравнению с CH_4). Отношение $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2$ в инициированном крекинге (355° , 70 мм, 10 мин.), равное 10 : 2,5 : 1, изменяется в обычном крекинге (548° , 180 мм, 6 мин.) и составляет 9 : 3,5 : 1 ⁽⁴⁾. Таким образом, в инициированном крекинге бутана деме-та-низация еще более преобладает над реакцией отщепления этана. Это объясняется тем, что понижение температуры более благоприятствует распаду $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ -радикалов (энергия распада 27,7 ккал), чем $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ -радикалов (энергия распада 31 ккал), в результате чего успевает происходить частичная изомеризация последних в первые.

В обычном крекинге изобутана, как известно, преобладает реакция дегидрогенизации по сравнению с реакцией распада на CH_4 и C_3H_6 . Отношение *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4$ (548° , 180 мм, 6 мин.) равно 7 : 3 : 1 ⁽⁴⁾, что определяется преимущественным образованием третичных изобутильных радикалов $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$ и их последующим распадом.

В инициированном крекинге изобутана (355° , 76 мм, 10 мин.) с самого начала при малых добавках инициатора (3%) преобладает реакция дегидрогенизации и вышеприведенное отношение составляет 2 : 6 : 1. Отношение *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6$ изменяется от 2,4 в обычном крекинге до 0,26 в инициированном крекинге, т. е. в 10 раз. Этот сдвиг в направлениях распада объясняется тем, что, несмотря на преимущественное образование третичных радикалов (при атаке молекул изобутана радикалами CH_3), последние медленнее распадаются в условиях инициированного крекинга и частично изомеризуются в первичные изобутильные радикалы



Реакция изомеризации требует гораздо меньше энергии изомеризации (~ 25 ккал), а распад первичных изобутильных радикалов идет очень легко (энергия распада 3,5 ккал).

Как и в случае индуцированного крекинга пропана, наблюдается повышенный выход CH_4 , что связано с распределением CH_3 -радикалов, поставляемых инициатором, между молекулами алкана и добавки в силу конкуренции реакций:



С увеличением концентрации азометана (1—3%) инициирующий эффект возрастает сначала быстро, но с дальнейшим увеличением добавки (5—7%) глубина распада увеличивается незначительно и в инициированном крекинге наступает предел действия инициатора, который был предсказан нами ранее ⁽⁵⁾. Это доказывает эффективность инициирования малыми добавками. Предел действия инициатора связан с тем, что добавки инициатора являются не только донорами, но и акцепторами радикалов.

С другой стороны, с увеличением глубины инициированного крекинга начинает сказываться замедляющее действие продуктов крекинга ⁽⁵⁾. Экспериментальные данные по инициированному крекингу пропана и бутана хорошо описываются уравнением самозамедляющихся реакций Динцеса и

роста. Сравнение инициированного крекинга бутанов показывает, что бутан инициируется более эффективно, чем изобутан, что обусловлено более легким распадом первичных и вторичных бутильных радикалов по сравнению с третичными изобутильными радикалами. Заслуживает внимания тот факт, что глубина инициированного крекинга алканов, достигаемого за несколько большее время, соответствует глубинам обычного крекинга, что может иметь практическое значение, особенно при отыскании новых путей химической переработки попутных нефтяных газов, отходящих газов крекинга и алканов с большим молекулярным весом.

Трудным для объяснения является пока образование пропана в инициированном крекинге изобутана, так как неясно, каким образом в отсутствие первичного распада изобутана возникают пропильные (или этильные) радикалы. Возможно, что они образуются путем присоединения C_2H_5 -радикалов к этилену. Более тщательное изучение кинетики инициированного крекинга пропана и изобутана показало, что кривые инициированного распада их подобны (процент распада — время), и, в частности, кривые для пропана не имеют S-образного вида, в остальном подтвердив прежние результаты (1).

Скорость инициированного крекинга пропана и изобутана при фиксированной добавке падает со временем по кривой, аналогичной для зависимости скорости самозамедляющегося крекинга, с тем только отличием, что кривая скорости инициированного крекинга подходит к оси абсцисс.

Обсужденные выше результаты приводят к заключению о целесообразности постановки опытов по применению инициированного крекинга в производственных условиях с целью выяснения перспектив его как нового технологического приема.

В заключение выражаем благодарность Р. В. Косыревой за помощь, оказанную в проведении анализов.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
30 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Степухович, В. В. Татаринцев, ДАН, 94, 1049 (1954). ² А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан, ЖФХ, 30, 929 (1956). ³ А. Д. Степухович, Е. Е. Никитин, ЖФХ, 30, 1291 (1956). ⁴ А. Д. Степухович, Диссертация, М., 1958. ⁵ А. Д. Степухович, ЖФХ, 30, 556 (1956).

Ю. А. КОЛБАНОВСКИЙ и Б. А. СМЕРНОВ

РАСЧЕТ ВЫХОДОВ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА АЛКАНОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 6 XI 1959)

Целью настоящей работы явилось составление уравнений баланса продуктов радиоллиза алканов для определения содержания различных фракций при ограниченном числе экспериментальных данных. Важное значение при этом имеет расчет выхода тяжелого остатка, наиболее трудно поддающегося экспериментальному определению. В заключение приводится расчет баланса продуктов радиоллиза *n*-гептана в линейной и нелинейных областях, иллюстрирующий применение выведенных соотношений.

Основными продуктами радиоллиза алканов являются водород, моноолефины, а также алканы нормального и изомерного строения различного молекулярного веса с числом атомов углерода C_x , где $x \geq n$ (n — число атомов углерода в исходном углеводороде). Тогда число молекул после облучения N_k связано с начальным числом молекул исходного алкана N_0 соотношением

$$N_k = N_0 + N'', \quad (1)$$

где N'' — число молекул моноолефинов, образующихся при радиоллизе. Кроме того, для N_k может быть написано другое соотношение:

$$N_k = N_n + N_l + N''_l + N_T + N''_x, \quad (2)$$

где N_n — количество молекул исходного алкана после радиоллиза; N_l — количество молекул водорода и алканов с $x < n$; N''_l — количество молекул моноолефинов с $x < n$; N''_x — количество молекул моноолефинов с $x \geq n$; N_T — количество молекул алканов с $C_{x>n}$;

Из (1) и (2) следует, что

$$N_n = N_0 - (N_l + N_T) \quad (3)$$

или

$$N_T + N_n = N_0 - N_l. \quad (3)$$

Для практических целей могут оказаться полезными соотношения:

$$N_x = N_n + N_T + N''_x \quad (4)$$

или, с учетом (1) и (2)

$$N_x = N_0 + N''_x - N_l, \quad (5)$$

где N_x — число всех молекул с $C_{x \geq n}$. Уравнения 1—5 являются точными уравнениями баланса.

Последующее рассмотрение проводится для линейной и нелинейной области радиоллиза отдельно. Под линейной областью будем понимать начальный участок радиоллиза, на котором отсутствуют вторичные реакции конечных продуктов. Тогда, для линейной области при длине цепи реак-

дин, близкой к единице, могут быть написаны два предельных соотношения для расчета N_T :

$$N_{T_1} = N_{л} - N''.$$
(6')

$$N_{T_2} = N_{л} - N_x''.$$
(6'')

Уравнение (6') является точным, если гибель свободных радикалов происходит только путем рекомбинации. Если при этом имеет место реакция диспропорционирования, то уравнение (6') дает заниженные результаты. Таким образом, в общем случае уравнение (6') определяет нижнюю границу выхода предельной части тяжелого остатка и, соответственно верхнюю границу молекулярного веса алканов с $C_{x>n}$.

Уравнение (6'') является точным, если убыль свободных радикалов путем рекомбинации равна или больше их убыли по реакции диспропорционирования. Если большинство свободных радикалов гибнет в реакции диспропорционирования, то (6'') дает завышенные результаты. Итак, в общем случае уравнение (6'') определяет верхнюю границу N_T и, соответственно, нижнюю границу молекулярного веса алканов с $C_{x>n}$. Отметим дополнительно, что в линейной области должно строго выполняться неравенство:

$$N_{H_2} < N_x'' + N_T.$$
(7)

В нелинейной области при далеко прошедшей полимеризации непредельных с $C_{x\geq n}$ неравенство (7) может и не выполняться.

Для оценки баланса продуктов радиолiza *n*-гептана в линейной области примем следующие значения радиационнохимических выходов (в молекулах на 100 эв поглощенной энергии): $G(H_2) = 4,9$; G (предельных продуктов разложения) $\approx G$ (непредельных продуктов разложения) $= 0,7$; G (моноолефинов с $C_{x\geq n}$) $= 2,0$. Тогда, согласно (6') и (6''), имеем, соответственно, нижнюю и верхнюю границу значений выхода предельной части тяжелого остатка: $G_1(t) = 2,9$ и $G_2(t) = 3,6$. Однако значение $G_1(t)$ не удовлетворяет неравенству (7) и мы будем пользоваться значением $G_2(t)$.

Тогда, для 1 мл исходного *n*-гептана при дозе 10^{19} эв/мл, например, будем иметь: $N_0 = 683,8 \cdot 10^{-5}$ моля; $N_x'' = 0,033 \cdot 10^{-5}$ моля; $N_{л} = 0,093 \cdot 10^{-5}$ моля; $N_{л}'' = 0,012 \cdot 10^{-5}$ моля; $N_T = 0,06$ моля. Согласно (3) $N_n = 683,65 \cdot 10^{-5}$ моля и степень превращения исходного *n*-гептана $y = 100 (N_0 - N_n)/N_0 = 0,022$ мол.%. В табл. 1 представлены выходы продуктов радиолiza на 100 молекул превращенного *n*-гептана.

Таблица 1

Выход основных продуктов радиолiza *n*-гептана в расчете на 100 молекул превращенного исходного вещества

Превращенный <i>n</i> -гептан	Водород	Углеводороды с числом молекул $C_{x<n}$	Моноолефины C_n	Предельные углеводороды с числом $C_{x>n}$	Сумма
-------------------------------	---------	---	-------------------	--	-------

В линейной области

100		53		15		22		39		129
-----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	-----

В нелинейной области

100		55		18		44		28		145
-----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	-----

Используем теперь выведенные соотношения для расчета баланса продуктов радиолiza *n*-гептана в нелинейной области. Исходные данные для расчета (1,2) сведены в табл. 2.

По уравнению (6'') находим число молей $N_7 = 39,62 \cdot 10^{-5}$, а по уравнению (3) $N_n = 542,66 \cdot 10^{-5}$ молей/мл (с числсм г/атомов углерода $N_c = 3798,62 \cdot 10^{-5}$ и числсм г/атомов водорода $N_H = 8682,52 \cdot 10^{-5}$). Рассчитаем теперь элементарный состав и средний молекулярный вес алканов с числсм $C_{x>n}$. Расчет дает усредненную форму $C_{11.35}H_{24.7}$ и средний молекулярный вес $\bar{M} = 161$, что, как подчеркивалось ранее, является нижней границей значений \bar{x} и \bar{M} . Степень превращения исходного гептана в этом

Таблица 2

Компоненты	$1 \cdot 10^5$ мол/мл	$1 \cdot 10^5$ г-ат. С	$1 \cdot 10^5$ г-ат. H
H_2	77,77	—	155,54
$N_{л}$	101,52	94,79	392,6
$N_{л}''$	2,02	8,81	17,52
N_x''	61,9	433,3	866,6
N_0	683,8	4786,6	10940,8

случае составляет 20,8 мол. %. В табл. 1 приведены выходы основных продуктов радиолитического превращения *n*-гептана в нелинейной области при дозе 650 Мрад (без пересчета к *n*-гептану).

Сравнение и анализ полученных данных показывают, что при увеличении дозы выход водорода продолжает проходить по закону, близкому к линейному. По другим компонентам нелинейность весьма значительна: выход предельной

части тяжелого остатка уменьшается, тогда как выход непредельных углеводородов с $C_{x \geq n}$ резко увеличивается. Это свидетельствует о значительной степени ненасыщенности тяжелого остатка в нелинейной области. При увеличении дозы происходит увеличение общего числа молекул, образующихся при разложении 100 молекул исходного вещества. Это указывает на то, что по ходу радиолитического превращения средний молекулярный вес продукта будет понижаться.

Авторы выражают благодарность Г. Д. Гальперну за ценные замечания, сделанные при обсуждении работы.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
6 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бродский, Ю. А. Колбановский и др., ДАН, 122, 1035 (1958).
- ² Б. А. Смирнов, Оптика и спектроскопия, № 4 (1960).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ и ДЁ ДЫК МАН

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ТВЕРДОГО ХРОМА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 3 I 1960)

Давление пара жидкого хрома измерялось методом точек кипения^(1,2). Вследствие ненадежности метода проведения измерений и малой чистоты металла, эти данные неверны. Измерения давления пара твердого хрома были проведены методом испарения с открытой поверхности⁽³⁻⁵⁾.

Данные⁽³⁾ и⁽⁴⁾ удовлетворительно согласуются друг с другом. Несколько более низкие значения у⁽⁴⁾ могут быть объяснены конденсацией металла при испарении на нити подвеса. Результаты⁽⁵⁾ лежат значительно выше. Их отличие от^(3,4) трудно комментировать. Оно может быть результатом как систематической ошибки измерений, так и большей чистоты металла у⁽⁵⁾. Данные по давлению пара хрома требуют проверки.

Мы измерили давление пара твердого хрома интегральным вариантом эффузивного метода Кнудсена с использованием для определения количества конденсата радиоактивного изотопа хрома Cr^{51} . Для работы был взят 99,99% хром, который предварительно проплавлялся в вакууме. Хром был облучен в запаянных ампулах нейтронами в ядерном реакторе. Его радиохимическая чистота доказывалась крио-ой распада, которая показала отсутствие как долго-, так и короткоживущих радиоактивных примесей.

Прибор, на котором производились измерения, и методика проведения эксперимента были аналогичны описанным ранее⁽⁶⁾.

Радиоактивный хром в виде стружки загружался в молибденовую эффузионную камеру с молибденовой диафрагмой, отверстия в которой менялись от опыта к опыту от $9,847 \cdot 10^{-3}$ до $7,740 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Камера имела внутренний диаметр 0,9 см. Нагрев камеры в приборе производился с помощью высокочастотного поля внешним индуктором печи МВП-3М. Измерение температуры велось по Pt—PtRh термопарой компенсационным методом с потенциометром ППТН-1 и гальванометром М21/4 в качестве индикатора нуля. Термопара градуировалась в условиях опыта непосредственно в эффузионной камере по точкам плавления меди, золота и никеля высокой чистоты.

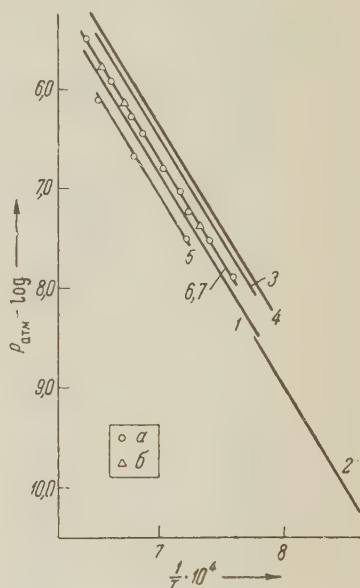


Рис. 1. Зависимость давления пара твердого хрома от температуры: 1 — по данным⁽³⁾; 2 — по данным⁽⁴⁾; 3 — по данным⁽⁵⁾ (хром, конденсированный из пара); 4 — по данным⁽⁵⁾ (хром, сплавленный в вакууме); 5 — опытные данные при отверстии в диафрагме $9,847 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$; 6 — опытные данные при отверстии в диафрагме $1,384 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ (а), при отверстии $7,74 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ (б).

Хром с приемника паров смывался тремя порциями горячей серной кислоты. Кислота удалялась выпариванием досуха. Остаток растворялся в разбавленной кислоте. Из раствора образцы для измерения готовились двумя способами. В первом из раствора высаживалась гидроокись хрома, которая отделялась на воронке Бюхнера. Фильтр с высушенным осадком служил образцом для измерений. Во втором способе производилось выпаривание раствора из миниатюрных стеклянных чашечек досуха, после чего

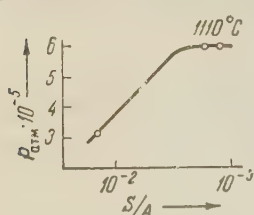


Рис. 2. Зависимость давления пара хрома от соотношения площади эффузионного отверстия и сечения камеры

производилось измерение активности сухого остатка. Активность измерялась на установке Б с γ -счетчик АММ-4. Оба способа дали одинаковые результаты.

Удельная активность металла определялась в аликвотной части раствора навески хрома тем же способом, что и активность из раствора конденсата.

Давление пара вычислялось по формуле:

$$P = \frac{I}{I_0 atK} \sqrt{\frac{T}{M}}_{\text{мм}},$$

где I — активность конденсата, I_0 — удельная активность, a — площадь эффузионного отверстия, t — время экспозиции, T — абс. температура, M — молекулярный вес пара, K — коэффициент Клаузинга

Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1. Из табл. 1 рис. 1 следует, что скорость эффузии увеличивается при уменьшении площади эффузионного отверстия. Однако при площадях отверстия $1,384 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1

Давление пара и теплота сублимации хрома

Т-ра, °C	t , сек.	Вес конденсата $1 \cdot 10^6$, г	$a \cdot 10^3$, см ²	K	Скорость испарения, $1 \cdot 10^6$, г/см ²	$P \cdot 10^4$, мм	ΔF^* , кал град·г-ат.	ΔH_0^* , кал/г-ат.
1114	3082	8,15	9,847	0,965	0,269	0,246	—	—
1198	691	11,8	9,847	0,965	1,74	1,63	—	—
1262	302	18,4	9,847	0,965	6,20	5,98	—	—
1044	14401	2,52	1,384	0,924	0,0928	0,100	34,54	92962
1078	10825	3,69	1,384	0,924	0,246	0,227	34,50	93123
1110	3612	2,33	1,384	0,924	0,466	0,445	34,47	93436
1120	5412	5,82	1,384	0,924	0,778	0,723	34,46	92758
1149	3602	6,21	1,384	0,924	1,25	1,21	34,43	93193
1181	1504	5,82	1,384	0,924	2,80	2,74	34,40	92880
1201	911	5,05	1,384	0,924	4,03	3,92	34,38	93078
1236	596	7,38	1,384	0,924	8,94	8,83	34,34	92797
1285	305	10,5	1,384	0,924	24,8	25,2	34,29	92489
1092	7262	1,94	0,774	0,923	0,345	0,328	34,49	93078
1213	1237	5,24	0,774	0,923	5,47	5,44	34,37	92855
1254	897	8,74	0,774	0,923	12,6	12,6	34,37	92784

и $7,74 \cdot 10^{-1}$ см² скорости испарения практически совпадают, т. е. при этих величинах площадей отверстий в камере достигается насыщение и полученные результаты соответствуют давлению насыщенного пара. Это наглядно видно из рис. 2. Используя значения скоростей испарения при различных площадях отверстий эффузионной камеры, мы вычислили коэффициент Лэнгмюра для твердого хрома ($\alpha = 0,5$) методом, описанным ранее (7). Давления насыщенного пара, полученные из данных (3), и значения лишь на 15% отличаются от полученных нами значений давлений паров измеренного при наименьших эффузионных отверстиях. Еще меньшая разница получается при использовании данных (4).

Таким образом, можно считать установленным неравенство коэффициента Лэнгмюра единице для твердого хрома в условиях испарения

ния. Из этого же следует, что давления пара, вычисленные из скоростей испарения с открытой поверхности, не верны.

На основании сказанного мы приняли за равновесные давления пара при площадях эффузионных отверстий $1,384 \cdot 10^{-3}$ и $7,74 \cdot 10^{-4}$ см² и, используя их, методом наименьших квадратов, нашли уравнение:

$$\log P_{\text{мм}} = 10,807 - \frac{20907}{T}.$$

Далее, из полученных нами равновесных давлений пара и значений термодинамических потенциалов для твердой и газообразной фазы, вычисленных из данных (⁸), мы нашли теплоту сублимации хрома при 0° К (ΔH_0^0) по формуле:

$$\Delta H_0^0 = T (\Delta \Phi^* - R \ln P_{\text{атм}}), \quad \text{где } \Delta \Phi^* = \Phi_{\text{газа}}^* - \Phi_{\text{конд}}^*$$

$\Phi_{\text{газа}}^*$ и $\Phi_{\text{конд}}^*$ — приведенный термодинамический потенциал пара и твердого металла.

Полученные данные представлены в табл. 1. Среднее значение теплоты сублимации 92952 ± 184 кал/г-ат.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. C. Greenwood, M. S. B. Pellow, Proc. Roy. Soc., A 82, 396 (1909); A 83, 183 (1910). ² E. Baur, K. Brunner, Helv. Chim. Acta, 17, 958 (1934). ³ R. Spreier, H. L. Johnston, P. B. Bleakburn, J. Am. Chem. Soc., 72, 4142 (1950). ⁴ E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 99, 402 (1952). ⁵ В. Д. Бурлаков, Физ. металлов и металловед., 5, 90 (1957). ⁶ Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин, В. И. Лебедев, ДАН, 112, 700 (1957). ⁷ Ан. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман, ДАН, 123, № 6 (1958). ⁸ D. K. Stull, G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Washington, 1956.

А. М. РУБИНШТЕЙН и А. А. СЛИНКИН

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Cr_2O_3 — Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 I 1959)

Магнитные свойства Cr_2O_3 — Al_2O_3 катализаторов, приготовленные пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ хромовой кислотой с последующим восстановлением H_2 при 360° и содержавших 0,1—40 вес. % Cr_2O_3 , были изучены Селвудом и сотр. (1). Они нашли, что магнитный момент при малых концентрациях Cr_2O_3 составляет $\sim 3,7 \mu_B$, а в интервале от ~ 5 вес. % и до 40% Cr_2O_3 он равен $3,2 \mu_B$, что авторы связывают с наличием ионов Cr^{6+} . При $\sim 8\%$ Cr_2O_3 наблюдался резкий перелом в ходе кривой восприимчивости (χ) — быстрое увеличение χ при уменьшении концентрации Cr_2O_3 . На кривой зависимости константы Вейсса (Δ) от состава в этой же точке имелся перелом и Δ падала до нуля при уменьшении концентрации Cr_2O_3 . Эти изменения в ходе концентрационной зависимости χ и Δ авторы связали с характером распределения Cr_2O_3 по поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Изучение процесса окисления нанесенных Cr_2O_3 — Al_2O_3 и Cr_2O_3 — ZnO катализаторов кислородом путем построения кривых зависимости магнитной восприимчивости от глубины окисления было проведено Матсунага (2,3). Ему удалось показать, что наиболее интенсивно процессы окисления ионов Cr^{3+} в ионы Cr^{6+} происходят в начальной области концентраций Cr_2O_3 (приблизительно до 10 вес. %), причем окисление затрудняется с уменьшением поверхности носителя. Аналогичные результаты были получены им же при магнетохимическом изучении процесса термического разложения CrO_3 , нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4), и в работе (5) по изучении катализаторов CrO_3 — SiO_2 .

Нам представлялось интересным провести исследование процесса окисления ионов Cr^{3+} в ионы Cr^{6+} для совместно осажденных катализаторов в широком диапазоне концентраций Cr_2O_3 и выяснить, как изменяется содержание ионов Cr^{6+} в катализаторах в условиях каталитической реакции, проводимой на них, в зависимости от концентрации Cr_2O_3 . Кроме того мы предполагали на основании проведения детального магнитного анализа системы дать примерную картину распределения Cr_2O_3 в объеме Al_2O_3 .

Катализаторы Cr_2O_3 — Al_2O_3 с содержанием 0; 1,48; 4,4; 7,28; 14,2; 20,8; 33,2; 60,0; 80,0; 93,2 и 100 вес. % Cr_2O_3 были приготовлены совместным осаждением гидроокисей Al и Cr из смесей 10% растворов нитратов этих металлов 10% раствором NH_4OH . Термической обработкой на воздухе промытых и высушенных при 110° осадков в течение 6 час. при 450 и 600° были получены две серии препаратов катализаторов. Каталитическая активность полученных препаратов исследовалась в реакции разложения $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в интервале температур $275\text{—}320^\circ$. Мы провели магнетохимическое исследование катализаторов обеих серий до и после каталитических опытов, также дополнительные измерения χ свежих катализаторов, подвергнутых спеканию прокаливанием на воздухе при 1000° в течение 6 час.

На рис. 1 представлено изменение магнитной восприимчивости, рассчитанной на 1 г Cr ($\chi_{\text{Cr}} \cdot 10^6$), в зависимости от концентрации Cr_2O_3 в ката-

лизаторах, прокаленных до 450° , до и после работы. Бросается в глаза резкое различие в величинах χ_{Cr} работавших и неработавших катализаторов при концентрациях Cr_2O_3 до ~ 40 вес. %. Характерно, что интервал концентраций Cr_2O_3 , в котором наблюдается резкое снижение χ_{Cr} неработавших катализаторов по сравнению с катализаторами, восстановленными в процессе реакции, в нашем случае совместно осажденных окисей гораздо шире, чем в случае пропиточных катализаторов. Это, по-видимому, связано с большей дисперсностью Cr_2O_3 в совместно осажденных, чем в пропиточных, катализаторах. Далее, как видно из рис. 1, χ_{Cr} катализаторов до и после проведения реакции разложения спирта, начиная с ~ 60 вес. % Cr_2O_3 ,

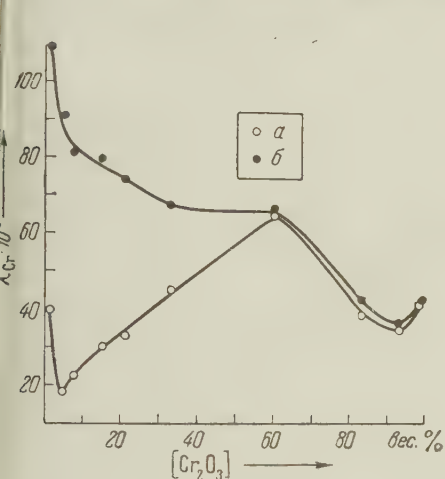


Рис. 1. Зависимость χ_{Cr} от состава для катализаторов, прокаленных при 450° . а — до работы; б — после работы

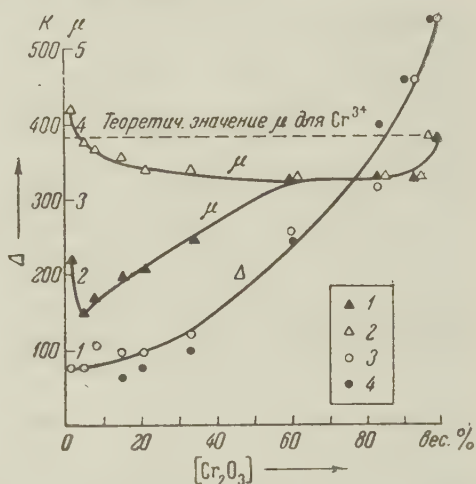


Рис. 2. Зависимость μ (1, 2) и Δ (3, 4) от состава для катализаторов, прокаленных при 450° . 1, 3 — до работы; 2, 4 — после работы

практически одинаковы. Это, однако, не означает, что в этом диапазоне концентраций Cr_2O_3 нет ионов Cr^{6+} . На основании температурной зависимости χ_{Cr} нами были вычислены магнитные моменты (μ) катализаторов до и после работы. Соответствующие данные приведены на рис. 2. Неработавшие катализаторы, содержащие до 40 вес. % Cr_2O_3 , имеют μ более низкое, чем после работы, что обусловлено присутствием в первых значительного количества ионов Cr^{6+} . Магнитные моменты катализаторов с 60, 80 и 93,2 вес. % Cr_2O_3 как до, так и после работы одинаковы ($3,3 \mu_B$) и ниже, чем теоретическое значение μ для иона Cr^{3+} . Значит, и в этих катализаторах присутствуют ионы Cr^{6+} (что удалось подтвердить качественным химическим анализом), которые не восстанавливаются в процессе реакции. Количество ионов Cr^{6+} в серии прокаленных при 450° катализаторов, рассчитанное из величин μ , представлено на рис. 3.

Аналогичные данные были получены для катализаторов, прокаленных при 600° , но в этом случае предельное содержание Cr_2O_3 , до которого неработавших катализаторов имеется значительная концентрация ионов Cr^{6+} , снижено до 20 вес. % и концентрация ионов Cr^{6+} в катализаторах, прокаленных при 600° , приблизительно в 1,5 раза меньше, чем в соответствующих препаратах, прокаленных при 450° . И в этой серии величина χ_{Cr} при содержании Cr_2O_3 60 вес. % и выше одинакова для работавших и неработавших катализаторов, т. е. ионы Cr^{6+} не восстанавливаются в процессе работы катализатора в условиях дегидрогенизации — дегидратации спирта.

Для выяснения причин, которые могут вызывать такое поведение препаратов с содержанием $Cr_2O_3 \geq 60$ вес. %, мы рассмотрели возможный фа-

зовый состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, основанный на магнитных данных. Обратимся снова к рис. 1. Мы видим, что χ_{Cr} снижается с увеличением концентрации Cr_2O_3 не плавно, а при 60 вес. % Cr_2O_3 χ_{Cr} равна χ_{Cr} при 33 вес. % Cr_2O_3 (это соответствует максимуму восприимчивости в расчете на 1 г катализатора). То же наблюдается для катализаторов, прокаленных при 600° . При переходе от 33 вес. % Cr_2O_3 к 60 вес. % наблюдается также резкое возрастание Δ от 125 до 250° (рис. 2). Возрастание Δ при переходе от 33 к 60% Cr_2O_3 происходит и в случае катализаторов, прокаленных при 600 и 1000° : Δ увеличивается соответственно от 125 до 300°

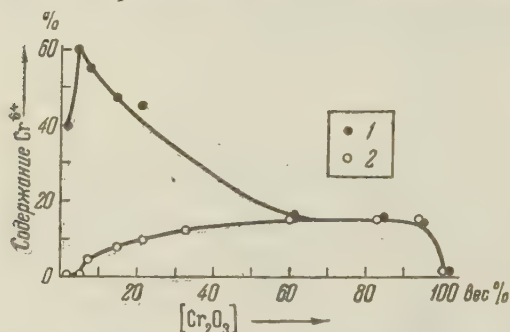


Рис. 3. Зависимость содержания ионов от состава для катализаторов, прокаленных при 450° . 1 — до работы; 2 — после работы

изменяющейся от 30 до 70° , а в интервале $14-33\%$ Cr_2O_3 от 70 до 130° . У катализаторов, прокаленных при 1000° , Δ в интервале $1,5-14\%$ Cr_2O_3 близка к нулю, а в интервале $14-33\%$ Cr_2O_3 ее величина изменяется от 100 до 130° .

Итак, мы имеем три области концентраций Cr_2O_3 , в которых Δ в зависимости от температуры прокаливания изменяется совершенно различно: 1) область $1,5-14\%$ Cr_2O_3 , где Δ с увеличением температуры прокаливания катализаторов падает приблизительно до 0 ; 2) область $14-33\%$ Cr_2O_3 , где Δ практически не изменяется с повышением температуры прокаливания, оставаясь на уровне $100-130^\circ$; 3) область концентраций $\geq 60\%$ Cr_2O_3 , где Δ резко возрастает с увеличением температуры прокаливания. Эта последняя область концентраций Cr_2O_3 интересна еще и тем, что катализатор с 93% Cr_2O_3 , прокаленный при 600 , антиферромагнитен, в то время как чистая Cr_2O_3 в этих условиях приготовления парамагнитна. При увеличении температуры прокаливания до 1000° антиферромагнитными становятся катализаторы с 93 и 100% Cr_2O_3 . Исходя из вышеизложенного, можно дать следующую примерную картину распределения Cr_2O_3 в Al_2O_3 для изученных катализаторов.

В интервале $0-14$ вес. % Cr_2O_3 имеется твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 , который упорядочивается с увеличением температуры прокаливания, что приводит к снижению Δ . В интервале $14-33\%$ Cr_2O_3 имеется смесь различных фаз. Наряду с твердым раствором Cr_2O_3 в Al_2O_3 , здесь, по-видимому, образуются и твердые растворы замещения Al_2O_3 в Cr_2O_3 , т. е. имеются фазы, богатые и бедные Cr_2O_3 . В одних из них Δ может уменьшаться с увеличением температуры прокаливания, а в других — увеличиваться. В среднем эти два процесса могут привести к неизменной величине Δ . В интервале концентраций $60-93\%$ Cr_2O_3 впервые появляется фаза свободной Cr_2O_3 , причем в катализаторах, прокаленных при 450 и 600 , эта фаза находится в достаточно дисперсном состоянии и ее появление (при 60% Cr_2O_3) сопровождается увеличением χ . Кроме того, в этой области концентраций Cr_2O_3 появляется, по-видимому, раствор внедрения Al_2O_3 в Cr_2O_3 , с чем связано появление антиферромагнетизма в катализаторах с высоким содержанием Cr_2O_3 , прокаленных при 600 и 1000° .

Вероятно, что, образуя твердый раствор внедрения, ионы Al^{3+} производят локальные смещения ионов O^{2-} в решетке и создают тем самым благоприятные условия для возникновения косвенного обмена между ионами Cr^{3+} в результате приближения валентного угла $Cr^{3+} - O_2 - Cr^{3+}$ к 180° .

В свете сказанного, отсутствие заметных различий в магнитных свойствах свежих и работавших катализаторов с $Cr_2O_3 \geq 60$ вес. % может быть объяснено тем, что количество поверхностных ионов Cr^{6+} очень мало по сравнению с их количеством, заключенным в объеме кристаллов катализатора. Поверхностные ионы Cr^{6+} легко восстанавливаются. Ионы же, находящиеся в объеме кристалла, не восстанавливаются в данных условиях (Т, время) из-за отсутствия непосредственного контакта с газовой фазой и медленности диффузии паров и газов внутрь кристаллов.

Кроме описанных выше катализаторов $Cr_2O_3 - Al_2O_3$, мы провели ряд измерений для $Cr_2O_3 - SiO_2$ катализаторов, полученных* нанесением CrO_3 на SiO_2 с последующей термической обработкой. Обработка $CrO_3 - SiO_2$ проводилась двумя путями: 1) этиловым спиртом при комнатной температуре, а затем H_2 при 515° в течение 1 часа; 2) обработка H_2 или воздухом также при 515° в течение 1 часа. Эти две группы катализаторов резко отличались магнитными и кристаллографическими свойствами. Первые оказались парамагнитными с $\mu = 3,2\mu_B$ и рентгеноаморфными. Вторые были антиферромагнитными и на их рентгенограммах имелись четкие линии кристаллической Cr_2O_3 . Мы считаем возможным, что такое различие в магнитном поведении этих двух групп катализаторов объясняется образованием силикатов хрома в случае обработки $CrO_3 - SiO_2$ спиртом за счет большого выделения тепла при окислительно-восстановительном процессе. Более подробные данные об этих катализаторах будут опубликованы вместе с характеристикой их каталитической активности в одном из ближайших сообщений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. P. Eischens, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2698 (1947).
² Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc., Japan, **30**, 868, 984 (1957). ³ Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 58 (1958). ⁴ Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 745 (1958). ⁵ R. Mihail, P. Corlateanu, A. G. Ionesco, J. Chim. Phys., **56**, 568 (1959).

* Совместно с М. И. Розенгартом

Д. П. ТИМОФЕЕВ

О ВРЕМЕНИ УСТАНОВЛЕНИЯ СОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 XII 1959).

При измерениях изотерм сорбции равновесие в ряде случаев устанавливается чрезвычайно медленно. Так, например, в опытах Куадже⁽¹⁾ в области, близкой к насыщению, отсчеты величин сорбции паров бензола на природных сорбентах (глинах) производились через 1—2 суток. Кагане⁽²⁾ наблюдал малую скорость сорбции при низких давлениях. По данным автора, равновесные величины сорбции азота на углях, силикагелях и других исследованных сорбентах в области давлений, меньших 10^{-3} мм рт.ст. достигались через 15—25 час. Хорошо известен факт медленной сорбции паров воды на активных углях в области крутого подъема изотермы сорбции. В литературе имеется много других примеров медленной сорбции газов и паров, когда процесс физической сорбции не осложнен химическим взаимодействием или абсорбцией⁽³⁻⁵⁾.

С другой стороны, измерение сорбции газов и паров в средней области изотермы во многих случаях не представляет затруднений в отношении времени, так как равновесие наступает быстро (в течение нескольких минут). Причины столь широких колебаний во времени при измерении разных точек изотермы сорбции не получили достаточного освещения в литературе и мы считали целесообразным кратко рассмотреть основные причины, от которых зависит время установления сорбционного равновесия. Под термином сорбция в данной работе мы понимаем адсорбцию и капиллярную конденсацию.

Если сорбционный процесс не осложнен химическим взаимодействием, то скорость сорбции определяется скоростью транспорта молекул из газовой фазы к адсорбционным центрам сорбента. Перенос вещества в пористом сорбенте происходит по разному механизму, но так как все известные виды переноса имеют одинаковую зависимость от градиента давления, то скорость суммарного процесса формально может быть описана диффузионным уравнением с некоторым «эффективным» (или «фиктивным») коэффициентом диффузии, который для краткости будем называть просто коэффициентом диффузии.

Уравнение диффузии адсорбирующегося газа в изотропной пористой среде может быть записано в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{1 + f'(c)} \nabla^2 c, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, $f'(c)$ — производная функции концентрации, определяемая из уравнения изотермы сорбции, a — величина сорбции, ∇^2 — оператор Лапласа, t — время.

Интегрирование уравнения (1) представляет серьезные математические трудности, если функция $f(c)$ нелинейна. Но так как в практике это наиболее распространенный случай, то, поступившись несколько точностью

ычислений, можно в более или менее узком интервале концентраций * принять $f'(c) = \Gamma_c = \text{const}$ и принять также $D = D_c = \text{const}$, так как в общем случае D с заполнением меняется (⁶⁻⁸).

Конечные выводы не изменятся, если дальнейшее рассмотрение мы проведем на наиболее простом примере, приняв зерна сорбента в форме шара. Решение уравнения (1) для шара радиуса R при дополнительных условиях

$$c(x, 0) = c_n, \quad c(0, t) = c_0, \quad \frac{\partial c(R, t)}{\partial x} = 0$$

последующим интегрированием по объему и заменой c на a имеет вид

$$\frac{a - a_n}{a_0 - a_n} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_c t}{\Gamma_c R^2} \right]. \quad (2)$$

где a — величина адсорбции к моменту времени t , a_n — начальная величина адсорбции при $t = 0$, a_0 — равновесная величина адсорбции ($t \rightarrow \infty$), $n = 1, 2, 3 \dots$. Единица в выражении $1 + f'(c)$ опущена, так как обычно $1 \ll f'(c)$.

Согласно уравнению (2) при $a = a_0$, $t = \infty$, т. е. время установления сорбционного равновесия равно бесконечности. На самом же деле опыт заканчивается, как известно, за конечный промежуток времени. Это кажущееся несоответствие теории с опытом происходит потому, что спустя некоторое время после начала опыта разница между истинной равновесной величиной сорбции и наблюдаемой становится меньше ошибки опыта и опыт прекращается, так как продолжающийся прирост сорбции не обнаруживается. Если абсолютная погрешность измерения равна ξ , то наступление равновесия будет зарегистрировано, когда величина сорбции достигнет значения $a_\xi = a_0 - \xi$ (вариант $a_\xi = a_0 + \xi$ отпадает, так как не удовлетворяет уравнению (2)).

Таким образом, время установления сорбционного равновесия определяется уравнением

$$\frac{a_\xi - a_n}{a_0 - a_n} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_c t_\xi}{\Gamma_c R^2} \right] = N, \quad (3)$$

где N — постоянная для данного интервала концентраций, но может меняться в других областях изотермы, так как зависит не только от погрешности измерения, но и от разности $a_0 - a_n$.

Из уравнения (3) следует, что

$$\frac{D_c t_\xi}{\Gamma_c R^2} = k_\xi, \quad (4)$$

где k_ξ — постоянная, однозначно зависящая от N .

Разрешая уравнение (4) относительно t_ξ , находим

$$t_\xi = k_\xi \frac{\Gamma_c R^2}{D_c}. \quad (5)$$

Уравнение (5) получено для зерен сорбента, имеющих форму шара. При другой форме зерен сорбента следует внести поправочный множитель (фактор формы) k_ϕ . Величина R в этом случае выражает радиус равного по объему шара. Таким образом

$$t_\xi = k_\phi k_\xi \frac{\Gamma_c R^2}{D_c}, \quad (6)$$

Уравнение (6) дает зависимость времени установления сорбционного равновесия от основных факторов — точности измерений, сорбируемости вещества, размеров зерен, коэффициента диффузии и формы зерен.

* Условие «в более или менее узком интервале концентраций» автоматически выполняется, если при измерении изотермы сорбции число экспериментальных точек не очень мало.

Для данного сорбента соотношение времен t_z'' и t_z' в разных областях изотермы сорбции выразится уравнением

$$\frac{t_z''}{t_z'} = \frac{\Gamma_c''}{\Gamma_c'} \frac{D_c'}{D_c''} \quad (7)$$

В тех случаях, когда $D_c'' \approx D_c'$, время установления сорбционного равновесия приблизительно пропорционально коэффициенту сорбции Γ . В связи с этим интересно отметить наблюдение Хербста⁽⁹⁾, что равновесие устанавливается медленнее в случае более активных углей. Следует, однако, иметь в виду, что согласно уравнению (6) t_z зависит от ряда других факторов.

Уравнение (1), как и все последующие следствия из него, справедливы лишь в том случае, если количество адсорбируемого газа мало по сравнению с содержанием его в объеме аппаратуры, т. е. выполняется краевое условие $c(0, t) = c_0$. Если же в процессе сорбции давление в приборе меняется, т. е. $c(0, t) \neq \text{const}$, как, например, в объемном методе измерения изотерм сорбции, то решение дифференциального уравнения (1) отличается от (2). Мы не приводим решения уравнения и последующих преобразований для этого случая, вполне аналогичных вышеизложенным, и ограничимся конечным уравнением, которое имеет вид

$$t_z = k_n k_\phi k_z \frac{\Gamma_c R^2}{D_c}, \quad (8)$$

где k_n — коэффициент, зависящий от соотношения величины сорбции и содержания газа в приборе.

Уравнение (8) отличается от (6) лишь наличием коэффициента k_n . При бесконечно большом объеме системы $k_n = 1$ и уравнение (8) переходит в (6). С уменьшением объема системы или увеличением навески сорбента k_n уменьшается и сорбционное равновесие устанавливается быстрее. Но применение малых объемов и больших навесок чревато опасностью искажения результатов измерений в области гистерезиса, так как в поверхностных слоях зерен после сорбции при большем давлении начинается десорбция при уменьшении давления. В результате измеренная величина сорбции будет слагаться из величин сорбции в поверхностных слоях зерен, относящихся к ветви десорбции, и из величин сорбции в центральных частях зерен, относящихся к ветви сорбции. Этот нежелательный эффект возрастает с увеличением петли гистерезиса, размеров зерен сорбента и разности между равновесной и начальной концентрацией при впуске газа в систему.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 XII 1959.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Куадже, ЖПХ, **31**, 1001 (1958). ² М. Г. Каганер, ДАН, **122**, 416 (1957). ³ J. R. Descey, D. G. Thomas, Trans. Farad. Soc., **50**, 740 (1954). ⁴ H. W. Nabgood, Canad. G. Chem., **36**, 1384 (1958). ⁵ P. Cannon, J. Phys. Chem., **63**, 160 (1959). ⁶ R. M. Barrer, D. W. Brook, Trans. Farad. Soc., **49**, 1049 (1953). ⁷ P. C. Sarmant, F. A. Raa, Trans. Farad. Soc., **50**, 842 (1954). ⁸ Д. П. Тимофеев, И. Т. Ерашко, ДАН, **132**, № 1 (1960). ⁹ H. Herbst, Kolloidch Beih., **21**, 1 (1925).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ

**НОВЫЙ КАВИТАЦИОННЫЙ МЕТОД ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ***

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 XII 1959)

Полимеризация в дисперсиях, как известно, имеет ряд существенных преимуществ, приводя к значительному увеличению скорости процесса (на 2—3 порядка) и к возможности повышения молекулярного веса полимера. Кроме того, при этом создаются благоприятные стерические условия для получения более однородных и упорядоченных структур.

Однако все эти преимущества из-за применения посторонних примесей—эмульгаторов, в значительной мере снижаются вследствие нарушения тех оптимальных топомеханических особенностей процесса, которые должны возникать при формировании полимера в эмульсиях (¹). Особенно отрицательно сказывается также применение эмульгаторов, из-за трудностей их удаления, при получении полимеров с высокоизоляционными свойствами.

В связи с этим представляет интерес, как для исследования механизма дисперсионной полимеризации в чистом виде, так и для технологии получения полимеров, изыскание путей эмульгирования мономеров без применения специально вводимых эмульгаторов.

Хорошо известно, что под действием ультразвуковых колебаний получают очень высокодисперсные эмульсии без эмульгаторов, поскольку стабилизирующие факторы возникают под влиянием кавитаций. Однако сложность и неэкономичность крупных установок для получения достаточно мощных источников акустической энергии практически исключают их широкое применение в промышленности. Анализ явлений диспергирующего действия ультразвука приводит к выводу, что решение задачи создания мощного и вместе с тем доступного источника акустической энергии следует искать в разработке простого метода возбуждения кавитаций. Наиболее простым и достаточно эффективным методом оказалось использование энергии спадения кавитаций, возникающих при конденсации перегретого пара в жидкой фазе.

Ранее нами был разработан и успешно применен (^{2,3}) кавитационный метод возбуждения акустических колебаний, который оказался весьма эффективным для получения самых разнообразных высокодисперсных систем. В последнее время этот метод был испытан также другими исследователями (⁴).

Если пропускать через капилляр под небольшим давлением (2—3 атм.) перегретый пар в жидкую фазу, то вследствие внезапной конденсации выходящего пара пространство (непосредственно у конца капилляра), на которое приходится некоторое пространство занимаемое некоторым элементом объема паровой фазы, резко уменьшается до ничтожных размеров, и возникающий при этом механический удар (захлопывание полости) должен вызвать в пограничных слоях сильное сжатие, достигающее весьма высоких значений. Конденсация пара

* Доложено 8 V 1959 г. на Научно-технической конференции в Харьковском политехническом институте.

и сопряженные с ней явления при определенных условиях опыта — достаточной разности температур жидкой фазы и пара — происходит столь быстро, что даже в непосредственной близости у отверстия уже трудно обнаружить разрывы сплошности жидкой фазы. Описываемый элементарный акт разрыва сплошности жидкой фазы некоторым элементом объема пара и последующая ликвидация этого разрыва, вследствие конденсации, есть не что иное, как процесс образования и спадения единичной каверны, а совокупность таких элементарных актов дает типичное явление кавитации.

Приведенный ниже расчет частот ударной волны приводит к значению порядка десятков килогерц, что соответствует области слышимых высоких тонов, граничащих с ультразвуковыми колебаниями.

Если допустить, что первоначальный радиус спадающей каверны не слишком сильно отличается от длины свободного пробега молекул пара (порядка 10^{-3} см), и, следовательно, время конденсации пара внутри каверны будет меньше времени ее спадения, то налицо будут условия для типичного явления кавитаций, т. е. возникновения и уничтожения свободных от пар полостей. Тогда искомое время спадения единичной каверны (τ) определяется из ускорения свободно движущегося к центру ее некоторого слоя жидкости под действием односторонне направленной силы F .

Учитывая капиллярное давление, выразим движущую силу, действующую на единицу поверхности спадающей кавитации, следующим уравнением:

$$F_s = P_0 + 2\sigma/r,$$

где P_0 — атмосферное давление.

Масса движущегося слоя площадью в 1 см^2 и толщиной $v\tau$, где v — скорость распространения упругой волны $m_s = \rho v\tau$, где ρ — плотность жидкости.

Тогда искомое ускорение a найдем из уравнения:

$$a = \frac{P_0 + 2\sigma/r}{\rho v\tau}.$$

Далее, поскольку радиус каверны есть путь, проходимый слоем жидкости за время спадения каверны

$$\tau = \sqrt{2r/a}.$$

Подставив соответствующее значение для a , найдем

$$\tau = \frac{2r\rho v}{P_0 + 2\sigma/r}.$$

Если подставить в найденное уравнение порядок числовых значений участвующих в нем величин, мы получим для τ значение около 10^{-4} , что соответствует частотам порядка десятков килогерц. Это показывает, что рассмотренный процесс является источником высокочастотных акустических колебаний.

Диспергирующее действие кавитаций, возбуждаемых описанным методом, весьма эффективно. Образование стойких и концентрированных эмульсий типа масло — вода при введении капилляра вблизи границы раздела для большинства несмешивающихся фаз протекает за 5—10 сек. Так путем мы успешно диспергировали различного рода масла: вазелиновое, персиковое, касторовое, камфорное (с повышенным содержанием камфоры), парафин, фенолы, крезолы, жидкие отходы крекинга нефти, а также плохо растворимые в воде сульфамидные препараты, йод и другие лекарственные вещества (2, 3).

Достаточно эффективным и весьма перспективным оказалось применение описанного метода возбуждения кавитаций для полимеризации дисперсий. Мы с успехом испытали применимость этого метода на процессах полимеризации стирола, метилметакрилата, акрилонитрила, а так

различных сочетаний указанных мономеров друг с другом. При этом нами было установлено, что под влиянием кавитаций обе стадии процесса эмульсионной полимеризации (и эмульгирование, и собственно полимеризация) протекают более эффективно, чем при обычной методике. Получение 100 г эмульсии (1 : 5) обычно заканчивается за несколько секунд с образованием высокодисперсных эмульсоидов со средним размером порядка 10^{-4} см.

Процесс полимеризации, обычно проводимый при повышенных температурах, в условиях кавитационного метода начинает протекать с заметной скоростью уже при эмульгировании. Под влиянием теплоты конденсации перегретого пара, повышающего температуру эмульсии до 40—60°, и под непосредственным воздействием кавитаций, создающих благоприятные микрокинетические и топохимические условия процесса, формирование полимера в большинстве случаев заканчивается уже через несколько минут после эмульгирования без дополнительного нагревания. А для таких мономеров, как акрилонитрил или смеси его со стиролом или метилметакрилатом, полимеризация протекает быстро и при комнатной температуре. При этом, т. е. в случае полимеризации при пониженной температуре, образуются полимеры с повышенной теплостойкостью по сравнению с полученными общепринятыми методами.

Так, например, получающийся путем кавитационной полимеризации сополимер акрилонитрила со стиролом (в соотношении 1 : 1) размягчается при 140°, а сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом (в соотношении 1 : 30) размягчается при 120°, т. е. на 30° выше, чем получаемый обычными методами.

Значительный интерес представляет эффект непосредственного механического воздействия кавитаций на энергетическое состояние молекул полимера. Благодаря развитию высоких давлений и температур в момент спадения каверны, молекулы пограничных слоев мономера могут подвергаться рекингу с образованием свободных радикалов. Это находит свое подтверждение в наблюдаемых нами фактах полимеризации некоторых мономеров, например акрилонитрила даже без введения инициаторов, а также в частичной полимеризации таких мономеров, как циклопентадиен, который обычно полимеризуется только под влиянием катализаторов по ионному механизму.

Большое применение, на наш взгляд, может найти кавитационный метод полимеризации и в области получения привитых и блок-сополимеров, а также для других процессов структурирования сложных высокополимерных систем, где явления деструкции и реконструкции полимерных цепей имеют решающее значение.

Поступило
21 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. М. Хомиковский, Усп. хим., 27, в. 9, 1025 (1958); 28, в. 5, 547 (1959).
С. С. Уразовский, Тр. Харьковск. хим.-технол. инст., в. 4, 10 (1942—1944).
С. С. Уразовский, И. Г. Полоцкий, Докл. АН УССР, Отд. ФХМН, 11, 146 (1944).
⁴ Б. Б. Кудрявцев, Колл. журн., 21, в. 1, 58 (1959).

В. С. ВЕСЕЛОВСКИЙ, Е. А. ТЕРПОГОСОВА и Н. Д. АЛЕКСЕЕВА
КИНЕТИКА СОРБЦИИ КИСЛОРОДА УГЛЕМ ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком А. А. Скочинским 26 XII 1959)

Низкотемпературное окисление предшествует самовозгоранию углей, служит причиной ухудшения их качества при хранении. Имеющиеся данные недостаточны для борьбы с низкотемпературным окислением, поэтому мы решили его систематически исследовать (^{1,2}).

Для сорбции кислорода углем ниже 50° опыт дает следующие закономерности. Скорость сорбции пропорциональна концентрации кислорода. С временем она уменьшается по сложному закону. С повышением температуры скорость увеличивается, причем для мелких частиц угля больше, чем для крупных. С увеличением степени измельчения угля она увеличивается, но не пропорционально увеличению удельной поверхности, а значительно меньше. Эти соотношения иллюстрирует рис. 1.

Для выяснения механизма сорбции важные выводы можно сделать следующих факторов, которые раньше не использовались для этого.

В результате дегазации угля в вакууме скорость сорбции резко увеличивается. На рис. 2 видно, что после первой дегазации она увеличилась с 0,007 до 0,35 мл/г · час, т. е. в 50 раз. После второй — в 30 раз. Количество кислорода, сорбированное после дегазации, в 10 раз больше сорбции углем инертных газов (³) и растет с повышением температуры. Поэтому можно предположить, что дегазация активует уголь тем, что удаляет (частично) его реагирующей поверхности накопившиеся продукты окисления, которые затрудняют приток кислорода.

Вода ускоряет выветривание углей, а после тушения водой легко возникает их самовозгорание. Этому действию воды даются противоречащие объяснения. Так, предполагают ее каталитическое действие по аналогии с окислением газов, изученным школой Н. Н. Семенова, или активацию кислорода в водных адсорбционных пленках на угле. Существует мнение, что выветривание и самовозгорание ускоряет не сама вода, а растворенные в ней окислы азота и озон, которые образуются при атмосферных электрических разрядах. Наконец, полагают, что вода вызывает чисто механическое выветривание, которое состоит в распаде набухшего угля при высыхании. Однако механизм этого распада остается неясным, так как окисленные каменные угли гидрофобны и в воде не набухают. Ни одно из этих предположений не обосновано фактическими данными, а некоторые из них находятся в явном противоречии с фактами.

Наши исследования (²) привели к выводу, что активация угля водой вызывается набуханием окисленного угля на стенках микротрещин, вследствие чего они расклиниваются и разрастаются. При этом увеличивается реагирующая поверхность угля и окисление ускоряется. Если уголь смочить водой, а затем дегазировать в высоком вакууме, то скорость сорбции увеличивается больше, чем для этого угля без предварительного смачивания. Отсюда следует, что вода не может катализировать окисление угля, так как она не присутствует во время сорбции кислорода. Следовательно, она воздействует на уголь до начала сорбции.

Кроме воды скорость сорбции увеличивают и другие жидкости, способные вызывать набухание окисленного угля, и тем сильнее, чем большее набухание они вызывают и чем больше окислен уголь.

Прежде чем перейти к теоретическому рассмотрению данных для сорбции, необходимо отметить, что кусок угля окисляется неравномерно — с внешней поверхности окисление медленно распространяется внутрь куска. Отсюда следует, что сорбция кислорода управляется не химическим связыванием, а его притоком к реагирующей поверхности угля, как более медленным звеном сложного процесса. Действительно, если бы кислород притекал быстрее, чем связывался, то кусок угля окислялся бы равномерно по всему объему. Отсюда можно получить далеко идущие теоретические выводы.

Весь сорбированный кислород проходит через внешнюю поверхность A зерен угля. Поэтому для скорости его сорбции можно написать

$$\frac{dM}{d\tau} = -DA \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; $\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0}$ — градиент концентрации кислорода на поверхности зерен, что можно определить из функции распределения кислорода вдоль его потока в угле. Для плоской поверхности эта задача имеет простое общезвестное решение:

$$C = C_0 e^{-\sqrt{\frac{K}{D}} x}; \quad (2)$$

где C_0 — концентрация кислорода на поверхности A , K — константа скорости связывания кислорода в зернах угля.

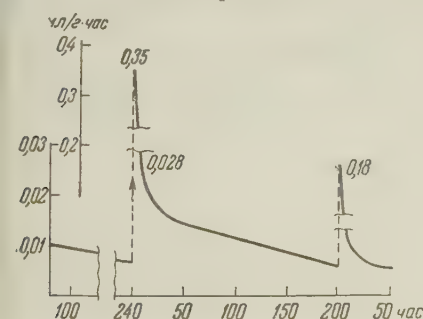


Рис. 2. Ускорение сорбции в результате дегазации угля (величина зерен угля $-0,15 \pm 0,1$ мм, температура 30°)

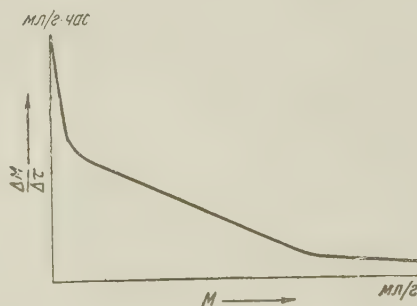


Рис. 3. Зависимость скорости сорбции от количества сорбированного кислорода

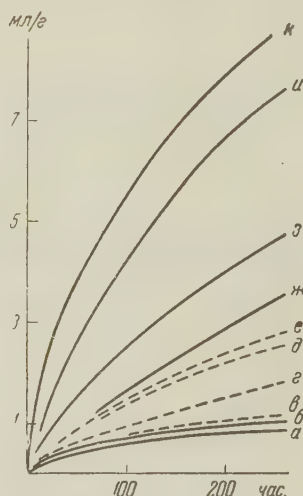


Рис. 1. Сорбция кислорода донецким углем марки Г при разных температурах: а, б — 0° , в, г — 25° ; ж, з — 50° . Величина зерна: а — (-3 ± 2) ; б — $(-0,2 \pm 0,15)$; в — $(-5 \pm 3,4)$; г — (-3 ± 2) ; ж — $(-1 \pm 0,5)$; з — $(-0,2 \pm 0,15)$; ж, з — $(-5 \pm 3,4)$; а — (-3 ± 2) ; б — $(-1 \pm 0,5)$; в — $(-0,2 \pm 0,15)$

Отсюда градиент концентрации в любой точке потока кислорода

$$\frac{dC}{dx} = -C_0 \sqrt{\frac{K}{D}} e^{-\sqrt{\frac{K}{D}} x}. \quad (3)$$

На поверхности $x = 0$. Поэтому

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = -C_0 \sqrt{\frac{K}{D}}.$$

Подставив в уравнение (1), получим

$$\frac{dM}{d\tau} = AC_0 \sqrt{DK}.$$

Этот результат применим к большим зернам угля, для которых можно пренебречь кривизной поверхности. В мелких зернах поток кислорода сходящийся и концентрация вдоль него убывает медленней, чем по уравнению

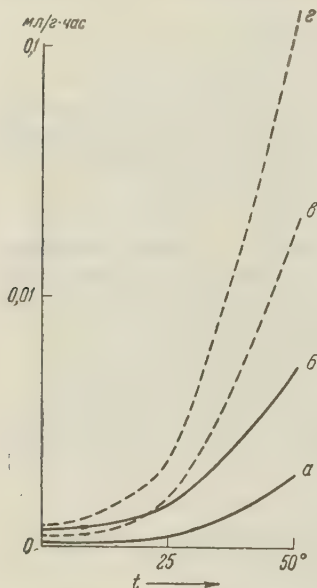


Рис. 4. Зависимость скорости сорбции от температуры: а, б для фракции $-3 + 2$ мм; в, г — для фракции $-0,2 + 0,15$ мм; а, в — $M = 3$; б, г — $M = 0,5$

Первый участок можно объяснить стабилизацией процесса в сорбционном приборе. Второй, согласно нашим представлениям, объясняется торможением притока кислорода накапливающимися продуктами окисления.

Известно, что зависимость скорости сорбции от времени можно выразить эмпирическим уравнением

$$\frac{dM}{d\tau} = K\tau^n.$$

Причем показатель степени n варьирует от $-0,51$ до $-0,35$ (для опыта рис. 1).

Этот результат можно получить теоретически, если принять, что скорость сорбции обратно пропорциональна количеству M сорбированного кислорода (вследствие нарастания слоя продуктов окисления):

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{B}{M}.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$M = \sqrt{2\tau B}.$$

(2), т. е. ее градиент (4) меньше. Он должен уменьшаться с уменьшением размера зерен с понижением температуры (вследствие уменьшения отношения K/D). Соответственно должна уменьшаться скорость сорбции.

Если уголь находится в соприкосновении с кислородом, то наблюдается уменьшение скорости сорбции. Химики склонны объяснять это тем, что в угле расходуются наиболее активные молекулы. Однако это противоречит тому, что дегазация угля увеличивает скорость сорбции. Правильное представление дает теория химических процессов, которая учитывает не только реагирование, но и приток кислорода к месту реагирования.

Естественно принять, что главным фактором замедления сорбции служит количество M сорбированного кислорода. Тогда скорости сорбции надо сравнивать при одинаковых его значениях, а не для одинаковых моментов времени. На рис. 3 схематически показано, что кривая $\left(\frac{dM}{d\tau}, M\right)$ разделяется на три

приблизительно прямолинейных участка. Это указывает на изменение механизма сорбции с увеличением M .

дставив в уравнение (7), находим

$$\frac{dM}{d\tau} = \sqrt{\frac{B}{2}} \tau^{-0,5}. \quad (6)$$

Наконец, третий участок кривой, по-видимому, начинается, когда скорость сорбции уменьшается настолько, что сказывается медленное разрушение слоя продуктов окисления на реагирующей поверхности угля и разрастание сети микротрещин. В результате сложения всех трех факторов устанавливается очень устойчивый режим процесса.

Чтобы объяснить увеличение скорости сорбции с температурой, надо обратить внимание на то, что для мелких зерен оно больше, чем для крупных (рис. 1), и по мере прогрессирования окисления (с увеличением M) оно уменьшается (рис. 4). Качественно эти соотношения можно объяснить на основании уравнения (5), из которого видно, что скорость сорбции пропорциональна среднему геометрическому из скоростей притока кислорода (C_0) и связывания его углем (KC_0). Связывание кислорода ускоряется температурой больше, чем приток. Поэтому температурный коэффициент скорости сорбции должен увеличиваться, когда преобладание получает связывание кислорода. Это и происходит с уменьшением размера зерен, так как приток кислорода облегчается. При прогрессировании же окисления он затрудняется накапливающимися продуктами реакции.

Большой принципиальный интерес представляет зависимость скорости сорбции от величины зерен угля. В литературе ⁽⁴⁾ известно, что при повышенных температурах (выше 200—300°) скорость сорбции пропорциональна внешней поверхности зерен. Наши опыты показали, что с уменьшением размера зерен активность их поверхности уменьшается. Так, для фракций 0,2+0,15 мм и —3+2 мм отношение удельных поверхностей в 1 г равно 1,3, а отношение скоростей сорбции не превышает 4,05 (при 50°) и уменьшается с понижением температуры до 1,2 (при 0°).

Таким образом устанавливаются следующие факты. Скорость сорбции при низких температурах не пропорциональна внешней поверхности зерен угля. Сорбционная активность поверхности зерен уменьшается с уменьшением их размера. Как было показано выше, этот факт объясняется развитой теорией тем, что с увеличением кривизны поверхности зерен уменьшается градиент концентрации кислорода в его потоке внутри зерна и соответственно уменьшается скорость притока кислорода. С понижением температуры различие в сорбционной активности зерен разного размера уменьшается. Это тоже вытекает из наших теоретических представлений.

Институт горного дела
Академии наук СССР

Поступило
23 XII 1959.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Скочинский, С. З. Макаров, Исследования о применении антипиренов при борьбе с рудничными пожарами, Изд. АН СССР, 1947. ² Проблемы рудничной геологии, Сборн. статей, М., 1959. ³ А. А. Скочинский, и др., Метан в угольных пластах, М., 1958. ⁴ G. S. Scott, Anthracite mine fires, Washington, 1944.

Б. В. НОВОЖИЛОВ

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО ДВУХКОМПОНЕНТНОГО СМЕСЕВОГО ПОРОХА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 XII 1959)

Рассмотрим процесс горения модельного пороха, представляющего собой механическую смесь двух веществ, различных по своим свойствам. Примером такого пороха является черный порох, состоящий из древесного угля (горючее) и селитры (окислитель). Если компоненты смеси имеют существенно отличающиеся температуры газификации, а крупинки трудно газифицируемого компонента (по аналогии с черным порохом назовем его горючим) достаточно малы, то другой компонент (окислитель), испаряясь, будет увлекать крупинки в газовую фазу. При своем движении крупинки реагируют с окислителем, вследствие чего их размер уменьшается, так же как и концентрация окислителя в газе. Выделяющееся при реакции тепло идет на нагрев и ускорение газа и на нагрев и газификацию новых порций твердого пороха. Такую схему горения смесового пороха рассматривал О. И. Лейпунский⁽¹⁾ по аналогии со схемой горения бездымных порохов, предложенной Я. Б. Зельдовичем⁽²⁾. О. И. Лейпунский нашел зависимость скорости горения смесового пороха от давления и размера крупинок в двух предельных случаях: 1) скорость горения крупинок определяется диффузией окислителя к крупинкам (диффузионный случай); 2) скорость горения крупинок определяется кинетикой химической реакции (кинетический случай). Приняв за время реакции время сгорания крупинки, О. И. Лейпунский установил на основе простых соображений, что в диффузионном случае скорость горения пропорциональна квадратному корню из давления, а в кинетическом случае пропорциональна давлению и обратно пропорциональна корню квадратному из размера крупинки. Ниже вычисляется абсолютная скорость горения модельного смесового пороха в тех же предельных случаях, причем без пренебрежений и с полным учетом физических факторов несколько изменяет зависимость скорости горения от давления и дисперсности.

Пусть область $x < 0$ заполнена твердым порохом плотности ρ_1 (плотности компонент считаем для простоты одинаковыми). Концентрацию крупинок горючего в твердом порохе обозначим через δ_1 и будем считать, что они представляют собою шарики радиуса a_0 . Давление p в области $x > 0$, где происходит горение, будем считать постоянным. Кроме того, предположим, что смесь стехиометрическая, а химическая реакция является реакцией первого порядка, причем такой, что из одной молекулы окислителя возникает одна молекула продукта.

Введем следующие обозначения: t — время; T — температура; T_0 — температура на поверхности пороха; T_1 — температура пороха вдали от поверхности горения; a , u , δ — соответственно радиус, скорость, концентрация крупинок; n_1 — концентрация молекул горючего в крупинках; n — концентрация молекул окислителя в газе; ρ и v — соответственно плотность и скорость газа; v_0 — скорость газа у поверхности раздела фаз; μ , ε и κ — соответственно теплоемкость, внутренняя энергия и коэффициент теплопроводности газа; η — теплота газификации окислителя; c — тепло-

ность твердого пороха; q — тепловой эффект элементарного химического акта; v_1 — скорость горения.

Предполагая, что сила, действующая на частицу, пропорциональна квадрату скорости газа относительно частицы, имеем:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \rho_1 u \right) = C \pi a^2 \frac{\rho (v - u)^2}{2}, \quad (1)$$

где C — коэффициент сопротивления. Концентрация окислителя связана с радиусом и концентрацией крупинки уравнением

$$\frac{d}{dt} (uv) = \frac{d}{dx} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \delta n_1 u \right). \quad (2)$$

Уравнение горения крупинки записывается в виде

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 n_1 \right) = -4 \pi a^2 \alpha n, \quad (3)$$

где $\alpha = \alpha_d = \frac{D}{a} \text{Nu}$ в диффузионном случае (D — коэффициент диффузии, Nu — критерий Нуссельта) и $\alpha = \alpha_k = Z e^{-E/RT}$ для кинетического случая (Z — предэкспонент, E — энергия активации, R — газовая постоянная).

Наконец, уравнение теплопроводности имеет вид

$$\frac{d}{dx} \left[\rho v \left(\varepsilon + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) - \kappa \frac{dT}{dx} \right] = 4 \pi a^2 \alpha n \delta q. \quad (4)$$

К системе (1) — (4) должны быть добавлены граничные условия:

$$u|_{x=0} = 0; \quad a|_{x=0} = a_0; \quad n|_{x=0} = n_0; \quad T|_{x=0} = T_0; \\ \kappa \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = \rho_1 v_1 [\eta + c(T_0 - T_1)]; \quad \frac{dT}{dx} \Big|_{x=\infty} = 0.$$

Граничных условий на одно больше, чем нужно для решения системы. Это связано с тем, что в задачу входит неизвестный параметр v_1 , который нам и нужно найти. Конечно, должны выполняться еще и законы сохранения $\rho v = \rho_1 v_1$ и $\delta_1 v_1 = \delta u$.

Проведем приближенное интегрирование системы (1) — (4). Производные по времени заменим производными по координате ($dt = dx/u$). Введем безразмерные температуру $\tau = T/T_0$ и координату $x' = x/a_0$. Для того чтобы выделить явно зависимость скорости горения от давления, обозначим через h безразмерное давление p/p_0 , где $p_0 = 1$ атм., а плотность газа при $h = \tau = 1$ обозначим через ρ_0 . При интегрировании уравнения (1) считаем, что $u \ll v$ и что радиус частицы не меняется в процессе ускорения. Тогда получим (учитывая, что τ изменяется не очень сильно).

$$u = v_1 \left[\frac{3}{4} \frac{C}{h} \frac{\rho_1}{\rho_0} \int_0^{x'} \tau dx' \right]^{1/2} \approx v_1 \left[\frac{3C}{4h} \frac{\rho_1}{\rho_0} \bar{\tau} x' \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Уравнение (2) интегрируется точно. Используя соотношение стехиометрии $n_0 v_0 = \frac{4}{3} \pi a_0^3 \delta_1 n_1 v_1$, находим

$$n = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\rho_0}{\rho_1} \frac{h}{\tau} \delta_1 n_1. \quad (6)$$

Далее нужно различать диффузионный и кинетический случаи. Принимая, что $D \text{Nu} = D_0 \tau^{1/2}/h$, из уравнения (3) и соотношения (6) в диффу-

зионном случае имеем

$$\alpha = \frac{a_0}{1 + \frac{4}{3} \pi a_0^2 \delta_1 \frac{D_0}{v_1} \left[\frac{4h}{3C} \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^3 \frac{1}{\tau} \right]^{1/2} \int_0^{x'} V \tau \frac{dx'}{V x'}} \approx \frac{a_0}{1 + 2\nu \frac{D_0}{a_0 v_1} \left[\frac{4h}{3C} \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^3 x' \right]^{1/2}}$$

где $\nu = 4/3 \pi a_0^3 \delta_1$ — доля объема, занимаемого горючим в твердом поро. Пренебрегая в (4) кинетической энергией газа и слабой зависимостью теплоемкости и коэффициента теплопроводности от температуры и вводя величины

$$b_d = \nu \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^2 \left[\frac{4h}{3C} \left(\frac{D_0}{a_0 v_1} \right)^3 \right]^{1/2}, \quad m = \frac{\nu A q}{M \mu T_0}, \quad \xi = \frac{p_1}{p_0} \frac{x v_1}{D_0},$$

где M — молекулярный вес горючего, A — число Авогадро, можно записать уравнение теплопроводности в виде

$$\frac{d}{d\xi} \left[\tau - \frac{d\tau}{d\xi} \right] = \frac{3m}{V\xi} \frac{b_d}{(1 + 2b_d V\xi)^4}, \quad (1)$$

а граничные условия в виде

$$\tau|_{\xi=0} = 1, \quad \frac{d\tau}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = r, \quad \frac{d\tau}{d\xi} \Big|_{\xi=\infty} = 0, \quad (1)$$

причем $r = \frac{\eta}{\mu \tau_0} + \frac{c}{\mu} (1 - \tau_1)$, $\tau_1 = T_1/T_0$. Интегрируя (9) с учетом первых двух граничных условий (10), получаем распределение температур

$$\tau = 1 + (m - r) - m e^\xi \left[1 - \frac{r}{m} - \int_0^\xi \frac{e^{-\xi'}}{(1 + 2b_d V\xi')^3} d\xi' \right]. \quad (1)$$

Для того чтобы выполнялось третье граничное условие, необходимо чтобы при $\xi = \infty$ выражение в квадратных скобках в (11) равнялось нулю. Отсюда получаем уравнение для определения скорости горения

$$1 - \frac{r}{m} = \int_0^\infty \frac{e^{-\xi}}{(1 + 2b_d V\xi)^3} d\xi. \quad (1)$$

Определив из этого уравнения параметр b_d , найдем

$$v_1 d = \frac{D_0}{a_0} \left[\frac{4h}{3C} \frac{\nu^2}{b_d^2} \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^4 \right]^{1/2}. \quad (1)$$

В кинетическом случае интегрирование уравнений (3) и (4) проводится совершенно аналогично диффузионному случаю, за исключением того, что возникает интеграл $\int_0^{x'} e^{-\varepsilon/\tau} dx'$, где $\varepsilon = \frac{E}{R \tau_0}$. Быстро меняющуюся функцию $e^{-\varepsilon/\tau}$ заменим ступенчатой функцией:

$$e^{-\varepsilon/\tau} = \begin{cases} 0 & \text{при } x' < x'_0, \\ e^{-\varepsilon/\tau_\infty} & \text{при } x' > x'_0, \end{cases} \quad (1)$$

где τ_∞ — температура при $x' = \infty$, а x'_0 определяется из условия $e^{-\varepsilon/\tau_\infty} = 2e^{-\varepsilon/\tau(x'_0)}$. Из (3) для радиуса частицы получаем

$$\alpha = \frac{a_0}{\left\{ 1 + 4\nu \frac{z}{v_1} e^{-\varepsilon/\tau_\infty} \left[\frac{4h^3}{3C\tau^3} \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^3 \right]^{1/2} (V x' - V x'_0) \right\}^{1/2}}. \quad (1)$$

Уравнение теплопроводности записывается в виде

$$\frac{d}{d\xi} \left[\tau - \frac{d\tau}{d\xi} \right] = 0, \quad \xi < \xi_0, \quad (16)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[\tau - \frac{d\tau}{d\xi} \right] = \frac{3m}{V\xi} \frac{b_k}{[1 + 4b_k (V\xi - V\xi_0)]^{3/2}}, \quad \xi > \xi_0$$

с граничными условиями (10). Здесь введено обозначение

$$b_k = \nu e^{-\varepsilon/\tau_\infty} \left[\frac{4h^3}{3C\tau^3} \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} \right)^4 \frac{z^2 D_0}{v_1^3 a_0} \right]^{1/3}. \quad (17)$$

Из (16) находим распределение температур:

$$\tau = 1 + r(1 + e^\xi), \quad \xi < \xi_0, \\ \tau = 1 + (m - r) - m e^{\xi - \xi_0} \left[1 - \frac{r}{m} e^{\xi_0} - \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{e^{-(\xi' - \xi_0)} d\xi'}{[1 + 4b_k (V\xi' - V\xi_0)]^{3/2}} \right], \quad \xi > \xi_0, \quad (18)$$

и условие для определения скорости горения

$$1 - \frac{r}{m} e^{\xi_0} = \int_{\xi_0}^{\infty} \frac{e^{-(\xi - \xi_0)} d\xi}{[1 + 4b_k (V\xi - V\xi_0)]^{3/2}}. \quad (19)$$

Отметим, что

$$\xi_0 = \ln \frac{m}{r} \left[1 - \frac{\tau_\infty^2}{m\varepsilon} \ln 2 \right] \approx \ln \frac{m}{r}, \\ 1 - \frac{r}{m} e^{\xi_0} \approx -\frac{\tau_\infty^2}{m\varepsilon} \ln 2, \quad \tau_\infty = 1 + (m - r).$$

Скорость горения в кинетическом случае равна

$$v_{1k} = Z \frac{h}{\tau} \left[\frac{4\nu^2 e^{-2\varepsilon/\tau_\infty}}{3C b_k^2} \frac{D_0}{a_0 z} \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} \right)^4 \right]^{1/3}. \quad (20)$$

Применим полученные результаты к наиболее изученному из смесевых порохов — черному пороху, хотя последний не вполне отвечает рассматриваемой модели из-за наличия третьей компоненты — серы. Для древесного угля $\varepsilon = 26$ и $Z = 6 \cdot 10^7$ см/сек. Принимая $D_0 = 2$ см²/сек ($Nu = 2$), получим, что при $a_0 = 10^{-3}$ граница диффузионного и кинетического случаев ($\alpha_d = \alpha_k$) находится примерно при $h \sim 1$ (если принять $\tau \sim 3$). Таким образом, скорость горения черного пороха при $h \lesssim 1$ должна зависеть от давления линейно, а при $h \gtrsim 1$ как корень кубический из давления, что и наблюдается на опыте^(4,5). Чтобы получить абсолютную скорость горения, подставим в (13) и (20) $\nu = 1/5$, $C \approx 10$ (число Рейнольдса $Re \sim 1$), $\rho_0/\rho_1 = 10^{-3}$, $m = 10$, $r = 7$, $\tau = 2$. Тогда найдем $b_d \approx 0,5$, $b_k \approx 5$ и $\xi_0 = 0,3$. Для скорости горения при $h = 1$ получаем $v_{1d} \approx v_{1k} \approx 1$ мм/сек. Эти величины по порядку соответствуют экспериментально определенным^(4,5).

В заключение благодарю О. И. Лейпунского за предложение темы и обсуждение и А. С. Компанейца за ряд советов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
26 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. И. Лейпунский, ЖФХ, 34, в. 1 (1960). ² Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 498 (1942). ³ Л. Н. Хитрин, Физика горения и взрыва, М., 1957. ⁴ К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, М., 1957. ⁵ Н. А. Шиллинг, Курс дымных порохов, М., 1940.

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН, В. И. ТЮРНИКОВА
и Л. А. БАРСКИЙ

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Как показано предыдущими исследованиями, проведенными с использованием микроавтордиографии (¹⁻³), флотационное действие реагентособираателей во многом зависит от равномерности их распределения по поверхности частиц минералов.

Применение жирных кислот и их растворимых мыл в качестве собирателей при флотации окисленных минералов осложняется способностью этих соединений к агрегированию во флотационной пульпе (^{4,5}), что снижает эффективность действия собирателя, значительно повышая его расход и ухудшает селективность процесса. Во избежание этого предлагались следующие методы: диспергирование собирателя ультразвуком (⁶), подогрев пульпы (⁶), кондиционирование раствора собирателя сосновым маслом при повышенной температуре (⁷) и другие. Кроме того, увеличение расхода реагентов-собирателей с карбоксильной полярной группой происходит в случае наличия в пульпе поливалентных катионов, образующих с реагентами нерастворимые мыла, которые имеют пониженную флотационную активность (⁸).

Наиболее эффективным методом диспергирования оксигидрильных собирателей для флотации в присутствии солей жесткости, как показано нашей работой, является применение таких поверхностно-активных веществ, как алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты, которые, будучи не чувствительны к солям жесткости, являются также диспергаторами свежобразованных агрегатов мыл жирных кислот (⁸).

Для изучения технологических возможностей этого метода при флотации бедного молибденом труднофлотируемого продукта, содержащего сульфидный и окисленный молибден, нами исследована адсорбция и распределение радиоактивного тридецилата натрия (^{С¹⁴}) на молибдените.

В табл. 1 представлены данные об адсорбции собирателя на продукте флотации молибденита из "синтетической смеси его с кварцем. Из табл. видно, что прибавление керосина и соды при флотации тридецилатом натрия увеличивает извлечение молибденита с 12,9 до 54,2%. Но значительно большего извлечения (до 78,7%) можно достигнуть добавлением к указанной смеси реагентов весьма незначительного количества (20 г/т) алкилсульфата натрия. Соответственно возрастанию флотационного извлечения увеличивается доля тридецилата натрия, поглощенного молибденитом, перешедшим в пенный продукт. Однако поглощение тридецилата натрия единицей поверхности молибденита как в пенном, так и в непенном продуктах флотации максимальна при флотации одним тридецилатом натрия и уменьшается с введением других реагентов. Следовательно, керосин, занимая часть поверхности минерала, снижает адсорбцию тридецилата натрия. При этом эффективность использования тридецилата натрия повышается вдвое за счет лучшего его растворения в содовой среде. Дальнейшее повышение эффективности использования собирателя в присутствии алкилсульфа

Таблица 1

Адсорбция тридецилата натрия (C^{14}) на молибдените при флотации синтетической смеси молибденита (10 г) и кварца (15 г) (концентрация тридецилата натрия 50 мг/л)

Реагент	Расход, г/г	Пенный продукт			Непенный продукт			Суммарная адсорбция тридецилата натрия на продуктах флотации, %
		извлечение молибденита, %	адсорбция тридецилата		извлечение молибденита, %	адсорбция тридецилата		
			мг/г	от исходной концентрации, %		мг/г	от исходной концентрации, %	
1 Тридецилат натрия	200	12,9	0,350	9,0	87,1	0,156	27,0	36,0
2 Керосин	160	54,2	0,150	16,3	45,8	0,125	11,6	27,9
Сода	900							
Тридецилат натрия	200							
3 Керосин	160	78,7	0,117	18,4	21,3	0,037	16,0	34,4
Сода	900							
Тридецилат натрия	200							
Алкилсульфат натрия	20							

натрия сопровождается еще большим уменьшением удельной адсорбции как в пенном, так и в непенном продуктах.

Таким образом, флотационная активность тридецилата натрия последовательно увеличивается в связи с увеличением дисперсности его раствора в воде и на поверхности минерала вначале при добавлении керосина и соды, а затем, в значительно большей мере, при введении алкилсульфата натрия.

Сравнивая удельную адсорбцию тридецилата натрия на молибдените пенного и непенного продуктов, можно заметить, что минерал не всегда переходит в пену при значительном количестве закрепившегося на его поверхности собирателя. Так, адсорбция на непенном продукте опыта 1 больше, чем на пенных продуктах опытов 2 и 3, а на непенном продукте опыта 2 больше, чем на пенном продукте опыта 3. Это является результатом различия в структуре адсорбционного слоя собирателя и в распределении его по поверхности минерала.

Наиболее равномерное закрепление собирателя на поверхности минерала происходит в случае адсорбции его из раствора, в котором собиратель находится в наиболее тонкодисперсной форме, т. е. в присутствии алкилсульфата натрия. Наиболее неравномерное покрытие происходит в случае адсорбции из раствора, не содержащего ни соды, ни алкилсульфата, т. е. когда агрегирование молекул олеата натрия максимально; флотационная активность и избирательность действия собирателя в этом случае минимальны.

Исходя из представлений о роли равномерности распределения собирателя при флотации (^{2,3}), изучена возможность повышения технологических показателей введением поверхностно-активных веществ при оптимальной концентрации водородных ионов.

Таким путем можно одновременно достигнуть снижения расхода собирателя, значительного повышения селективности его действия, а также ускорения флотации.

Лабораторными опытами и промышленными испытаниями, проведенными на руде одного из месторождений, в которой молибден находится как в сульфидной, так и в окисленной форме, показано, что введение алкилсульфата натрия в качестве диспергатора олеата натрия позволило улучшить качество молибденовых концентратов, получаемых при переработке

бедного материала (0,01—0,02% молибдена), в два раза, при одновременном повышении извлечения в данном переделе более чем в 1,5 раза.

Институт горного дела
Академии наук СССР

Поступило
25 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Плаксин, С. П. Зайцева, Р. Ш. Шафеев, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 164 (1957). ² И. Н. Плаксин, В. И. Тюрникова, ДАН, 120, № 1 (1958).
³ И. Н. Плаксин, В. И. Тюрникова, Е. М. Чаплыгина, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1958). ⁴ K. L. Sutherland, I. M. Wark, Principles of Flotation, Melbourne, 1955. ⁵ В. И. Классен, В. А. Мокроусов, Введение в теорию флотации, М., 1959. ⁶ М. А. Эйгелес, Основы флотации несulfидных минералов, М., 1950.
⁷ В. И. Классен, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1957). ⁸ A. M. Schwartz, J. M. Perry, Surface Active Agents, N. Y. — London, 1949.

Академик АН УССР О. С. ВЯЛОВ и Л. В. ЛИНЕЦКАЯ

ОБ ИСКОПАЕМЫХ ИНFUЗОРИЯХ ИЗ МЕЗОЗОЯ КАРПАТ

Ископаемые микроскопические остатки, обычно в более старой литературе фигурировавшие под названием *Calpionella*, принадлежат инфузориям и относятся к сем. *Tintinnidae* класса *Ciliata* Perty 1852.

Впервые они были описаны Лоренцом, установившим в 1902 г. особый род с единственным видом *Calpionella alpina* Lorenz⁽¹⁰⁾. Долгое время систематическое положение кальпионелл оставалось неясным. Их относили то к фораминиферам, то к радиоляриям, даже к известковым водорослям, или обозначали как *incertae sedis*.

В работах Колома, Талмана и Дефляндра^(8,9) было высказано и обосновано предположение о том, что эти организмы являются инфузориями и входят в состав *Tintinnidae*. Сейчас такое представление общепринято. Тинтинниды имеют форму кувшинчика (отсюда и происходит название *Calpionella*), то узкого, вытянутого, то широкого, с различными очертаниями. Они могут быть обнаружены только в шлифах под микроскопом; размеры их от 0,03 до 0,2 мм. Поперечное сечение тинтиннид всегда круглое. Продольное сечение — разнообразной формы, замкнутое внизу и открытое верхней части. Именно характер продольного сечения — его очертания, — также характер воротничка, которым оканчивается горлышко кувшинчика, являются основными систематическими видовыми признаками. Однако определения затрудняются всегда тем, что в шлиф часто попадают не сековые продольные сечения, а в большей или меньшей степени скошенные. В таких косых сечениях очертания могут очень сильно изменяться и приобретать характер, свойственный сечениям других видов. Поэтому всегда при определении вида приходится быть очень осторожным. Когда плоскость сечения выходит за пределы горлышка (отверстия), очертания становятся замкнутыми также и сверху. Естественно, такие сечения уже совершенно непригодны для определения.

Тинтинниды вообще имеют очень ограниченное вертикальное распространение — от титона до неокома. Отдельные виды обладают еще более узкой стратиграфической приуроченностью. Они могут быть обнаружены даже в небольших кусочках породы, в отложениях, в которых другие определенные остатки организмов очень редки или даже, практически, совсем отсутствуют. Поэтому тинтинниды с полным правом могут считаться весьма важными руководящими ископаемыми.

В настоящее время известно около 5 родов и 20 видов ископаемых тинтиннид. Из их числа наиболее распространенными являются *Calpionella alpina*, *C. elliptica* и *Tintinnopsella carpathica*.

Максимальное количество *Calpionella alpina* Lor. и *C. elliptica* Cadisch содержится в титоне. В верхах титона они становятся все более редкими. Появление совместно с ними *Tintinnopsella carpathica* Murg. et Filip. свидетельствует о самых верхах титона⁽⁸⁾. В титоне Майорки⁽⁸⁾ указывается также *Calpionella undelloides* и *C. massutiniana*. Комплекс форм, состоящий из *Tintinnopsella carpathica* Murg. et Filip., *T. oblonga* Cadisch и *T. cadichiana* Colom, позволяет говорить уже уверенно о неокоме. Чаще всего они

встречаются в валанжине, хотя цитируются из более высоких горизонтов неокома. Все другие вообще известные виды, гораздо более редкие, чем перечисленные выше, отмечаются только в неокоме, причем лишь очень немногие переходят в баррем (?). Тинтинниды относятся, очевидно, к нанопланктону и ведут пелагический образ жизни.

Тинтинниды всегда приурочены к карбонатным породам. Они встречаются в массивных и пелитоморфных известняках, реже в мергелях. Точно так же они были отмечены в карбонатном флише. Областью их распространения является средиземноморская геосинклиналь. В настоящее время они известны в Испании (7), Швейцарских Альпах (13), Французских Альпах (13), на о. Майорка (6), в Италии (13), Алжире (11), Западных и Восточных Карпатах (5, 6), Румынии (12), Венгрии (14), в Крыму и на Кавказе (2, 3) и в Гималаях.

В СССР тинтинниды стали известны только в 1935 г. из верхней юры Кавказа и Крыма (2). Кроме того, они указывались также из Закарпатия (5, 6). В нашей литературе этих ископаемых остатков и их стратиграфического значения касался только Н. Б. Вассоевич.

При обработке материалов палеогеновых флишевых конгломератов северного склона Карпат и миоценовых моласс внутренней зоны Предкарпатского прогиба в гальках известняков и мергелей нами были обнаружены тинтинниды.

Конгломераты палеогенового флиша северного склона Карпат имеют одинаковый состав, изменяющийся по простиранию в направлении с северо-запада на юго-восток, но одним из постоянных их элементов являются рифейские филлиты, юрские известняки.

Гальки известняков с титонскими *Calpionella alpina* и *C. elliptica* были обнаружены в пределах Скибовой зоны Карпат в следующих толщах:

1. В ямненской свите — конгломераты в районе г. Самбора, сс. Стрельбицы, Подбуж (Оровская скиба).
2. В выгодской свите — в гравелитах у с. Выгода (Оровская скиба).
3. В быстрицкой свите — ряд прослоев гравийных конгломератов нижней части быстрицкой свиты на р. Быстрице Надворнянской у с. Пасечная, на р. Опор в с. Синевудско-Верхнее, на р. Чечва у с. Луги (везде в Оровской скибе).

В пределах внутренней зоны передового Предкарпатского прогиба гальки известняков с тинтиннидами оказались в трех местах.

4. В толще пород, которую одни считают поляницкой, а другие относят к менилитовой серии, у г. Косов по р. Рыбнице (Покутские Карпаты).

5. У с. Краснопутно по р. Серетель, в поляницких конгломератах (Буковинские Карпаты).

6. В нижнемиоценовых слободских конгломератах по р. Люча у с. Березов (бассейн р. Прут).

Как показали петрографические исследования, в конгломератах встречаются гальки юрских известняков различного типа. *Calpionella alpina* Lorenz (рис. 1, 5, 7, 12, 14) и *Calpionella elliptica* Cadisch (6, 8, 13) были установлены в трех типах юрских известняков, а именно: с органогенно-обломочной (9), криптокристаллической и псевдооолитовой структурами. Между первым и третьим типом структур имеются взаимные переходы. Наибольшая концентрация тинтиннид (до 6 экземпляров на 1 мм²) наблюдается в криптокристаллических известняках, где другой фауны нет или ее очень мало (редкие лагениды и радиолярии). В органогенно-обломочных известняках кальпионеллы редки и приурочены к обломкам криптокристаллических известняков, где они значительно крупнее; реже они встречаются в цементе.

Имея в виду определенное стратиграфическое положение этих двух видов в других областях распространения кальпионелл, мы можем с уверенностью говорить о принадлежности содержащих их галек известняков к титону.

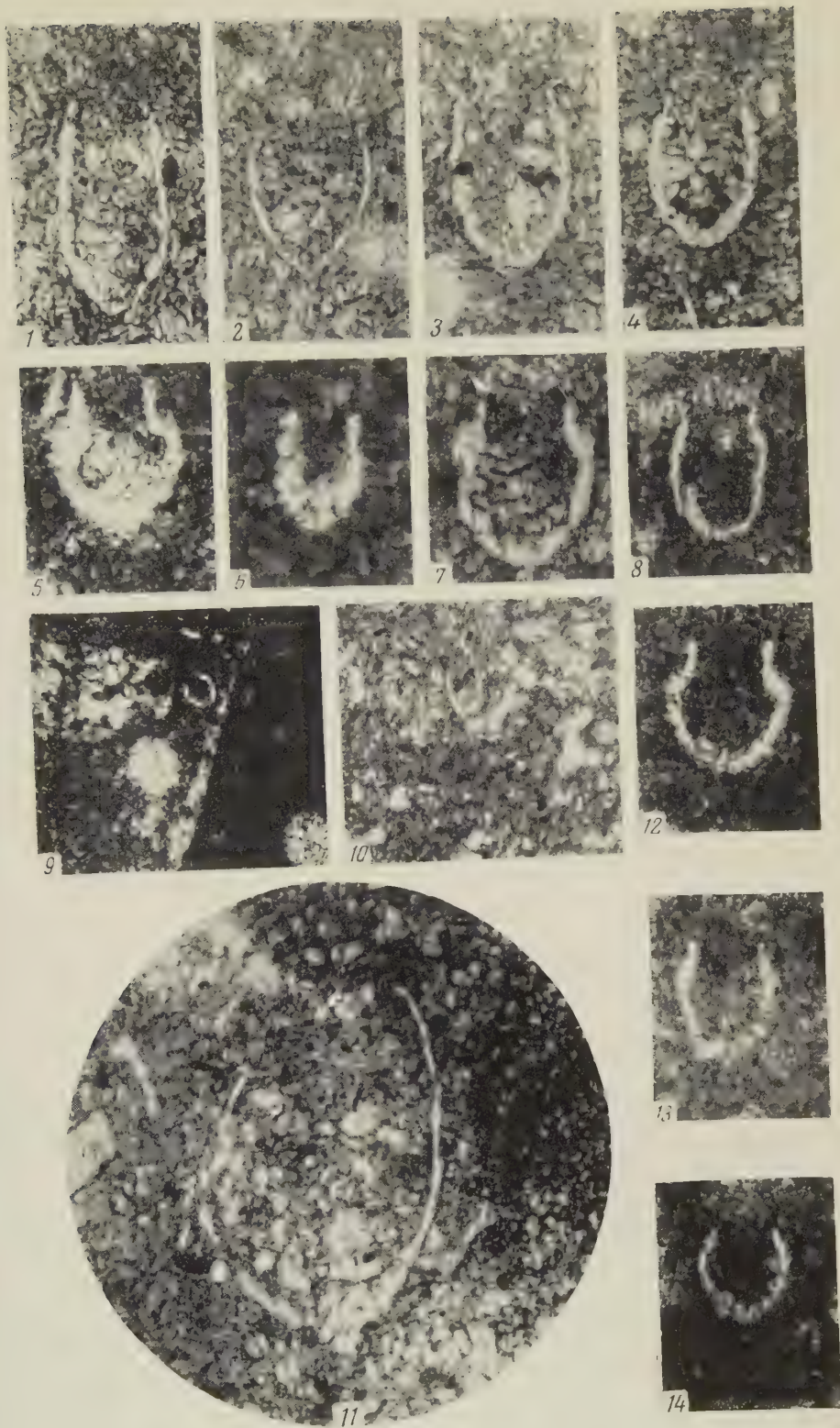


Рис. 1. 1 — *Tintinnopsella oblonga* Cadisch, 330 \times ; 2, 3, 4 — *Tintinnopsella carpathica* Murgeanu и Filipescu, 330 \times ; 5, 7, 12, 14 — *Calpionella alpina* Lorenz, 330 \times ; 6, 8, 13 — *Calpionella elliptica* Cadisch 330 \times ; 11 — *Tintinnopsella* aff. *cadischiana* Colon, 330 \times ; 9 — органогенно-обломочный известняк с *Calpionella alpina* из менилитовых или поляницких конгломератов у с. Краснопутна, 38 \times ; 10 — мергель с *Tintinnopsella carpathica* из менилитовых или поляницких конгломератов у г. Косов, 38 \times

Только в одном месте, в упоминавшихся уже выше полянических (4) или менилитовых (1) конгломератах у г. Косов (Покутские Карпаты) на р. Рыбнице в глыбе серых песчанистых мергелей (рис. 1, 10) были обнаружены многочисленные *Tintinnopsella carpathica* Murg. u Fill. (2, 3, 4), два экземпляра *Tintinnopsella oblonga* Cadisch (1) и два экземпляра чрезвычайно крупных *Tintinnopsella cadischiana* Colom (11).

Два первых вида появляются еще в самых верхах титона, встречаясь в таком случае с делающимися уже редкими *Calpionella alpina* и *Calpionella elliptica*. Однако наибольшее их развитие падает на низы мела, именно бериас и валанжин (вплоть до готерива) (8). *Tintinnopsella cadischiana* Colom известны из бериаса и валанжина.

Отсутствие в нашей глыбе титонских *Calpionella alpina* и *C. elliptica* позволяет считать возраст ее нижнеэоценомским (скорее всего, валанжин). Таким образом, в той окраинной полосе, которая, размываясь в менилитовое или поляническое время, давала материал для этих конгломератов, устанавливается развитие не только юрских известняков, но и мергелей нижнего эоцена.

Институт геологии полезных ископаемых
Академии наук УССР

Поступило
29 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. С. В я л о в, Уч. зап. Львовск. унив., 35, 8 (1955). ² Н. Б. В а с с о е в и ч, Бюлл. МОИП, отд. геол., 25, № 6, 73 (1950). ³ Н. Б. В а с с о е в и ч, Пробл. сов. геол., № 9, 884 (1935). ⁴ Л. В. Л и н е ц к а я, ДАН, 127, № 4, 850 (1959). ⁵ D. A n d r u s o v, I. K o u t e k, Vest. stat. Geol. ustavu Ceskoslov. Rep., Roc. 3, № 1, 107 (1927). ⁶ D. A n d r u s o v, Statni geologicky Ustav. Práce, Sošit 25, 1950. ⁷ J. C a d i s c h, Geol. Rundschau, 23, 253 (1932). ⁸ G. C o l o m, J. Paleontol., 22, № 2, 251, 261 (1948). ⁹ G. D e f l a n d r e, Bull. Soc. France Microsc., 5, 114 (1936). ¹⁰ T. L o r e n z, Ber. Naturforsch. Ges., 12, 27 (1902). ¹¹ R. L a f f i t e, C. R. Soc. Geol. France, fasc. 10, 113 (1937). ¹² C. M u r g e a n u, M. F i l i p e s c u, Not. Biologic., 1, № 2, 64 (1933). ¹³ G. S t e i n m a n n, Geol. Rundschau, 4, 574 (1923). ¹⁴ M. S i d l o, Bull. of the Hungar. Geol. Society, 87, № 3, 316 (1957).

С. В. НЕЧАЕВ, М. В. КОБЕЛЕВ и И. И. САХАЦКИЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАСПРОСТРАНЕНИИ И СОСТАВЕ ПОРОД ФРАНСКОГО ЯРУСА НА ЮЖНОЙ ОКРАИНЕ ДОНБАССА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 5 XI 1959)

Вопрос о границах распространения пород франского яруса на южной окраине Донбасса до последнего времени оставался неясным. Исследователи этого района ((^{1, 3, 5, 6, 8, 10} и др.) имели представление об отложениях франского яруса лишь по данным немногочисленных его обнажений в бассейне р. Кальмиус. В настоящее время, на основании материалов поисково-разведочного бурения и геолого-структурной съемки, проведенной авторами в этом районе в 1956—1958 гг., представилась возможность более четко определить границы распространения отложений франского яруса и полнее охарактеризовать их состав.

К образованиям франского (⁸) яруса мы относим толщу нормально-осадочных пород («белый» девон), залегающих в основании палеозоя на юге Донбасса, и формацию вулканогенных пород (свита «палеобазальтов» (⁵)), выше которой трансгрессивно залегают фаменские (⁸) отложения («бурый» и «серый» девон). В целом верхнедевонские образования развиты в полосе сочленения Донецкого бассейна с приазовской частью Украинского кристаллического массива, в пределах так называемой Волновахской зоны разломов, и вытянуты в близширотном направлении.

Распространение * отложений франского яруса на западе ограничено зоной Криворожско-Павловского сброса, что было установлено буровыми работами в последнее время; на востоке они ограничены Комсомольским (⁹) сбросом. Южная граница, имеющая почти на всем протяжении тектонический характер (Южный Волновахский разлом), определилась довольно четко в западной части по пересечению профилями буровых скважин, а на востоке — по обнажениям и данным бурения. Говоря о северной границе распространения франских отложений, мы имеем в виду крайние северные пункты, где эти отложения вскрыты либо бурением под вышележащими отложениями палеозоя и кайнозоя, либо непосредственные обнажения их на дневной поверхности. На крайнем северо-западе франские отложения (главным образом песчаники), залегающие на гнейсах и рогово-обманковых гранодиоритах, установлены севернее с. Никольского на глубинах до 450 м, мощность их здесь всего 17 м; в кровле залегают непосредственно карбонатные отложения нижнего карбона. Восточнее — в районе сс. Ново-Троицкого—Николаевки франские отложения вскрыты бурением по водоразделу рр. Сухой и Мокрой Волновах. Еще дальше на восток они известны в обнажениях по северной окраине Стыльского горста и в 1 км к северу от нее по скважинам. Крайний северо-восточный пункт распространения пород франского яруса установлен бурением в районе с. Войково.

Таким образом, по простирацию с запада на восток отложения франского яруса распространены на расстоянии до 60 км при ширине проследженной полосы до 8 км **.

* У северного борта Приазовского кристаллического массива франские отложения повсеместно, за исключением небольших обнажений по гидросети, перекрыты третичными и четвертичными осадками и к северу моноклинально погружаются под отложения фаменского и турнейского ярусов.

** На прилагаемой карте распространения франских отложений (рис. 1) учтены инструментально привязанные обнажения по карте А. П. Скляра (производственный отчет о геологической съемке, рукопись, 1957 г.).

Изучение пород франского яруса позволяет выделить две четко различающиеся по литологическому составу свиты: нормальноосадочную и осадочно-вулканогенную. В свою очередь, первая может быть подразделена на песчаниковую и сланцево-известняковую подсвиты. Предложенное А. Мишуниной⁽³⁾ деление отложений франского яруса на ряд свит и деление эффузивных пород в самостоятельную серию не подтверждается полученным нами новым фактическим материалом.

Песчаниковая подсвита, имеющая максимальную мощность до 50 м, залегает непосредственно на размытой поверхности пород кристаллического фундамента Приазовского массива (Допалеозойский геолого-структурный ярус). Она представлена преимущественно различными типами песчаников подчиненными глинистыми сланцами и аргиллитами. Для песчаников характерен по разрезу переход от грубозернистых конгломератовидных разностей, залегающих в основании подсвиты, до средне- и тонкозернистых хорошо отсортированных разностей в верхах ее. В минеральном составе этих пород отмечается такая закономерность: аркозовые песчаники залегают в основании разреза, тогда как кварцево-полевошпатовые и существенно кварцевые разности характерны для средней и верхней частей разреза. При этом в верхах разреза типично переслаивание песчаников малоощными прослоями глинистых сланцев, реже — известняков. Наиболее полно разрез песчаниковой подсвиты представлен в районе сс. Николаевки и Богдановки. Как на запад, так и на восток наблюдается постепенное фациальное изменение песчаниковой подсвиты: из разреза выпадают аркозовые грубозернистые и конгломератовидные песчаники.

Переход от песчаниковой к сланцево-известняковой подсвите постепенный. Этот переход, как правило, заключается в частом чередовании малоощных прослоев песчаников, сланцев и известняков.

Сланцево-известняковая подсвита, имеющая мощность 60—70 м, представлена чередующимися между собой слоями карбонатных пород, глинистых сланцев и в меньшей мере — песчаников. Основная роль в этой подсвите принадлежит известнякам, среди которых отмечаются прослои доломитов и доломитизированных известняков. В основании подсвиты, как правило, залегают известняки скрытокристаллического строения, сменяющиеся вверх по разрезу перекристаллизованными известняками брекчиевидного облика. Перед излиянием эффузивов сланцево-известняковая подсвита подверглась кратковременному размыву, о чем свидетельствует невыдержанность ее по простиранию и мощности, а также наличие в верхней части разреза подсвиты известняковой брекчии осадочного происхождения, мощностью 2—3 м. Свита нормально-осадочных пород выклинивается не только в западном и восточном направлениях, но, как показало бурение на севере от Стыльского горста, мощность ее резко уменьшается также в северном направлении.

Изучение минерального состава осадочных пород франского яруса показывает, что все разновидности их содержат преимущественно одни и те же акцессорные минералы, наиболее полно представленные в песчаниковой подсвите, но в различных количественных соотношениях, что указывает на единую область сноса при их формировании. При сопоставлении минералогических ассоциаций песчаниковой подсвиты по ее простиранию наблюдается сходство с определенными интрузивными и метаморфическими комплексами близлежащей питающей области. Так, в районе с. Благодатного песчаниковая подсвита характеризуется минералогической ассоциацией (циркон, сфен, апатит, роговая обманка, диопсид, силлиманит), свойственной гнейсовому комплексу, а в районе сс. Николаевка — Стыла (апатит, ильменит, циркон, турмалин, сфен) — древнему интрузивному комплексу — гранодиоритам.

Осадочно-вулканогенная свита представляет собой послыльное чередование диабазов, диабазовых порфиритов, различных туфов с прослоями известняков, глинистых сланцев и очень редко — песчаников. Вулканоген-

ные образования района в достаточной мере охарактеризованы ((^{1,7}) и др.). До настоящего времени возраст вулканогенной формации принято было считать по установленному (⁵) ее положению между «белым» и «бурым» девоном, т. е. между франским и фаменским ярусами. Однако многочисленные скважины, полностью перебурившие разрез верхнедевонских отложений, показывают замещение по простиранию эффузивов осадочными породами, неоднократное переслаивание пород вулканогенной формации с нормально-осадочными породами, ничем литологически не отличающимися от пород «белого» девона, что позволяет нам отнести эту формацию также к франскому ярусу. Характерно, что в нижней части свиты преобладают излившиеся породы, тогда как в верхах ее отмечается частое чередование излившихся и туфовых пород. Следует отметить, что значение нормально-осадочных пород в разрезе осадочно-вулканогенной свиты убывает в восточном направлении. Так, в районе с. Ново-Троицкого наблюдается многократное переслаивание вулканогенных и нормально-осадочных пород, последние занимают здесь до 40 об. % свиты при суммарной мощности ее 180 м. Восточнее отмечено не более трех горизонтов известняков среди основных эффузивов, а в районе к востоку от с. Петровского они совершенно отсутствуют и вся свита представлена исключительно вулканогенными образованиями. В отличие от западной части района (граница по линии с. Богдановка — с. Стыла), восточная характеризуется значительным развитием трахитов, особенно в низах разреза свиты. Общей тенденцией в распространении этой свиты, как и предыдущей, является ее выклинивание в западном и в восточном направлениях. Однако на западе она достигает лишь с. Ольгинки. Южная граница определяется, как и для нормально-осадочной свиты, Южным Волновахским разломом. Уменьшение мощности свиты наблюдается также в северном направлении, что отмечалось и раньше (⁶).

Своеобразие условий залегания и распространения девона на данной территории, как указывал А. П. Ротай (¹⁰), находится в связи с палеогеографическими и тектоническими условиями, существовавшими здесь в девонское время. Фациальная изменчивость разреза франских образований (и более поздних отложений) обусловлена особенностями формирования структуры этого района, которая определяется разломами древнего заложения северо-западного и северо-восточного простирания. Этими разломами и обусловлены изменения мощностей и состава пород в различных блоках в пределах Волновахской зоны *.

Анализ мощностей рассмотренных выше свит подтверждает высказанное Д. П. Резвым (⁴) мнение о наличии на юге Донбасса девонского прогиба, который явился зародышем Донецкого каменноугольного прогиба. Этот девонский прогиб соответствует Волновахской зоне разломов, являющейся одним из звеньев южной линии А. П. Карпинского. Особенности седиментации и магматизма в пределах Волновахской зоны разломов дают основание считать ее как одну из структурно-фациальных зон Донецкой герцинской парагеосинклинальной области, именно как зону начальных этапов ее развития.

Кировская экспедиция Министерства геологии
и охраны недр СССР

Поступило
2 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Богданов, Д. В. Обручев и др., Матер. познан. геол. строен. СССР, нов. сер., в. 9(13) (1947). ² М. Л. Левенштейн, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 91 (1959). ³ З. А. Мишунина, Сборн. докл. девон. Русск. платф., 229 (1953). ⁴ Д. П. Резвой, Уч. зап. Львовск. гос. унив., 31, сер. геол., в. 7, 126 (1954). ⁵ А. П. Ротай, Геологические работы в Донецком бассейне летом, 1928—1929, М., 1934. ⁶ А. П. Скляр, ДАН, 91, 631 (1953). ⁷ И. С. Усенко, Л. Г. Бернадська, Г. О. Макухина, Геол. сб., Київ. держ. унів., № 5, 125 (1954). ⁸ Ю. Б. Устиновский, Доп. АН УРСР, № 4, 397 (1955). ⁹ А. П. Ротай, А. Д. Куделя, Геол. сб., Київ. держ. унів., № 7, 21 (1957). ¹⁰ А. П. Ротай, Геология СССР, 7, 64 (1944).

* В последнее время конседиментационный характер Криворожско-Павловского сброса отметил М. Л. Левенштейн (²).

А. А. ЧИГУРЯЕВА и К. В. ВОРОНИНА

МАТЕРИАЛЫ ПО ВЕРХНЕПЛЕЙСТОЦЕНОВОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ СЕВЕРНОГО ПРИКАСПИЯ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 25 XII 1959)

В настоящей статье приводятся результаты спорово-пыльцевого анализа проведенного нами для 600 образцов (40 скважин) из отложений хвалынского яруса района Северного Прикаспия (левобережье — трасса samotного канала Волга — Урал и правобережье — правый берег Волги с. Сабуровка, Саратовской обл. до с. Енотаевск, Астраханской обл.).

Образцы из хвалынских отложений Северного Прикаспия, как правило, содержат небольшое количество микроспор или являются «немыми» и лишь в части образцов (около 40%) микроспоры обнаружены в большом количестве, поэтому для выделения спорово-пыльцевых комплексов подсчеты образцов однотипных по составу микроспор в пределах одной породы одного горизонта объединялись. В ряде образцов, главным образом в шоколадных глинах, встречаются переотложенные микроспоры из отложений различного возраста (палеозоя, мезозоя, кайнозоя).

Как известно, переотложенные микроспоры являются одним из источников ошибок в интерпретации палинологических данных, поэтому данные более или менее «исправленные» комплексы микроспор имеют большое значение для решения вопросов стратиграфии и, в особенности, в суждении о характере растительности, что неоднократно отмечалось палинологами, например в работах (1-5).

Нами была сделана попытка из состава микроспор хвалынского возраста выделить микроспоры переотложенные четвертичные (дохвалынские)*. Последние обычно отличаются от хвалынских следующими признаками: они более уплощены, сильнее минерализованы, несут следы «остекленения» оболочки, после обработки окрашиваются или сильнее хвалынских (темно-желтые и бурые) или почти вовсе не окрашиваются (серо-зеленые и зеленые). Несмотря на указанные признаки, распознавание данных групп микроспор представляет нередко ряд трудностей, в особенности это относится к хвойным (сосна).

В табл. 1 даны примеры спорово-пыльцевых комплексов хвалынских отложений с учетом переотложенных микроспор четвертичного возраста (дохвалынского). Как видно из таблицы, соотношения микроспор древесных и травянистых растений будет иным, если не выделять переотложенные, именно — завышается процент древесных форм, что приводит к неправильному заключению о лесном типе комплекса, в то время как «исправленный» комплекс, в котором процент травянистых высок, указывает на степной или полупустынный.

Ниже (табл. 2) приводится состав некоторых «исправленных» спорово-пыльцевых комплексов, установленных нами для исследованной хвалынской толщи.

Для комплексов верхнехвалынских отложений, при общем преобладании пыльники травянистых растений (в основном маревых и полыней), характерным является полное или почти полное отсутствие пыльники древесных пород (редко и единично пыльца березы, ольхи), а в правобережье еще на

* Мы не останавливаемся на переотложенных более древних, поскольку их вторичное залегание здесь не вызывает сомнения.

ие пыльцы сосны, водных растений типа «ароидных»*, спор папоротникообразных, мхов, а также микроспор переотложенных.

Нижнехвалынские комплексы, помимо преобладания пыльцы травянистых, как и в верхнехвалынских, характеризуются наличием пыльцы ели, сосны (чаще всего), лиственных (березы, ольхи, редко орешника), типа

Таблица 1

Спорово-пыльцевые комплексы хвалынских отложений с переотложенными микроспорами (состав в абсолютных числах)

Местонахождение	Енотаевск					Сухая Мечетка			Черный Яр			Пичуга					Горный Балыклей	
Возраст отложений	средне-нижнехвалынские			нижнехвалынские		средне-нижнехвалынские?					средне-нижнехвалынские?							
Порода	глина шоколадная			песок мелкозерн.		глина тяжелая шоколадная с тонкими прослоями мелкозернистого песка												
Глубина в м	—	—	—	—	—	1,5	2	3	3,5	4	12	12,5	13,5	14,5	15,5	15,5		

Группа А

<i>Pinus sylvestris</i>	6	3	4	1	10	12	12	7	5	2	15	5	17	8	11	3	1
<i>Picea</i> sec. <i>Eupicea</i>	1	1	2	1	6	—	—	7	4	2	—	4	8	5	3	1	1
<i>Alnus glutinosa</i>	—	1	—	—	—	3	—	—	—	—	3	1	4	3	3	—	—
<i>Betula</i> cf. <i>Albae</i>	—	2	—	1	—	9	—	—	—	—	—	—	4	3	5	—	—
<i>Corylus</i> cf. <i>avellana</i>	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1	—	7	2	12	1	—
<i>Ephedra distachya</i>	—	1	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
<i>Chenopodiaceae</i>	—	—	4	1	7	12	3	41	25	10	1	1	10	4	89	1	—
<i>Statice</i> gen. sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—
<i>Artemisia</i> gen. sp.	—	—	—	—	—	9	—	2	1	—	1	1	—	—	62	—	—
Compositae прочие	2	—	—	—	—	9	—	—	—	—	3	—	3	—	4	1	—
Gramineae	1	—	—	3	1	3	—	—	2	2	—	—	—	—	3	—	—
«Арасцеа»	—	—	—	4	1	9	—	3	9	3	1	6	14	7	7	3	—
<i>Varia</i>	21	1	6	42	12	6	3	35	12	—	37	12	15	25	56	—	—
Polypodiaceae	1	1	1	—	—	—	2	1	1	—	1	2	2	3	2	—	—
<i>Sphagnum</i> gen. sp.	1	—	—	1	—	9	—	1	—	—	5	1	2	1	1	—	—

Группа Б

<i>Pinus</i> subgen. <i>Diploxylon</i>	41	23	28	170	75	—	36	37	21	19	16	35	78	50	46	2	—
<i>Pinus</i> subden. <i>Haploxylon</i>	—	2	—	—	—	—	6	2	2	—	6	26	45	21	12	10	—
<i>Abies</i> gen. sp.	—	—	4	1	—	—	18	2	1	—	1	1	—	1	—	—	—
<i>Picea</i> gen. sp.	27	22	6	54	22	6	6	7	26	6	15	13	2	5	—	12	—
Polypodiaceae, <i>Lycopodium</i>	—	—	—	3	—	—	6	1	—	1	18	7	5	—	—	—	—
<i>Sphagnum</i> gen. sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	5	6	—	—	—	—

Примечание. В группе А — пыльца хвалынского возраста, в группе Б — переотложенные дохвалынские) четвертичные.

«ароидных», спор папоротникообразных и переотложенных различного возраста. Комплексы шоколадных глин, относимых одними к средне-, другими — к нижнехвалынским отложениям, сходны с нижнехвалынскими комплексами и, следовательно, палинологически, по нашим материалам, не разграничиваются.

В хвалынское время доминирующим типом растительности был травянистый, именно тип марево-полынных и полынно-маревых группировок. Очевидно, сухой, континентальный климат того времени способствовал развитию ксерофитов (степных и полупустынных) и галофитов (обилие засоленных субстратов) — полыней и других сложноцветных, маревых, эфедры, кермека и др. Роль лесных пород в составе растительности была невелика; это были, по-видимому, разбросанные сосновые боры, березовые колки и, возможно (если мы достаточно полно отчленили переотложенную дочетвертичную), ельнички по самым пониженным и увлажненным местам. Засоленные почвы были основным препятствием для расширения лесов, к этому, возможно, присоединилось и уничтожение лесов человеком. Наши материалы

* В группу «ароидные» включается пыльца типа ароидных и аналогичная им смятая, неопределенная.

Спорово-пыльцевые комплексы хвалынских отложений Северного Прикаспия
(состав в процентах)

Местонахождение	Правобережье Волги								Левобережье Волги			
	Пичу-га	Горный Балыклей	Пичу-га	Оле-нье	Суводское				Трасса самотечного канала			
Возраст отложений	верхне-хвалын-ские		средне-нижнехвалынские? (шоколадные глины)						верхне-хвалын-ские		нижне-хвалын-ские	
№ комплекса	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Общее число подсчитанных микроспор	315	201	473	232	331	560	729	249	184	95	1326	252
Пыльца древесных пород	3,8	0,5	6,8	6,9	17,9	7,8	20,8	15,4	1,0	—	4,0	—
Пыльца недревесных растений	92,6	99,5	92,5	91,8	77,8	91,2	72,8	81,8	99,0	100	96,0	99,0
Споры	—	—	0,7	1,3	4,3	1,3	6,4	2,8	—	—	—	—
Переотложенные микроспоры	—	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>Picea</i> sect. <i>Eupicea</i>	*	—	3	—	13	2	7,7	—	—	—	—	—
<i>Pinus silvestris</i>	8	10	20	13	38	18	56,6	13	—	—	49	40
<i>Betula</i> sect. <i>Albae</i>	1	—	5	1	3	6	5,9	13	2	—	2	4
<i>Alnus glutinosa</i>	1	—	2	2	5	10	14,5	10	—	—	3	1
<i>Corylus</i> cf. <i>avellana</i>	—	—	2	—	1	6	5,3	1	—	—	1	1
<i>Ephedra distachya</i>	—	2,0	+	+	0,1	0,8	0,1	0,4	—	—	+	—
<i>Chenopodiaceae</i>	60,3	88,0	75,0	38,0	74,4	71,0	33,5	22,5	77,7	9,5	67,8	20,0
<i>Artemisia</i> gen. sp.	17,2	2,5	4,4	41,0	0,4	6,3	21,5	24,5	22,3	74,7	28,6	72,0
<i>Compositae</i> прочие	—	0,5	—	1,0	4,4	0,4	0,6	2,5	—	1,0	2,0	—
« <i>Araceae</i> »	1,3	—	12,8	15,0	9,0	16,3	27,5	19,5	—	—	—	—
<i>Gramineae</i> , <i>Cyperaceae</i>	8,0	1,5	+	—	4,5	+	4,4	+	—	0,5	+	+
<i>Potamogeton</i> , <i>Alisma</i>	—	—	+	—	—	+	+	+	—	—	+	+
<i>Varia</i>	13,5	5,5	7,8	5,0	7,2	5,2	12,4	30,6	—	14,3	1,6	6,0
Неопределенные	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Неопределимые (смятые)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Polypodiaceae</i> , <i>Lycopodium</i>	—	—	1	3	14	5	29	5	—	—	—	3
<i>Sphagnum</i> gen. sp.	—	—	3	—	1	3	20	2	—	—	—	2
Переотложенные (дохвалын-ские)	—	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—

Примечание. I. Знак + означает, что присутствие форм единично. II. Кроме приведенных в этой таблице форм, нами определены: *Polygonum* cf. *aviculare*, *Ranunculaceae*, *Rosaceae*, *Leguminosae*, *Geranium*, *Umbelliferae*, *Malvaceae*, *Convolvulaceae*, *Labiatae*, *Statice*, *Scabiosa*, *Nitraria*, *Typha*, *Kochia prostrata*, *Atriplex cana*, *Atriplex verrucifera*, *Artemisia maritima*, *A. pauciflora*, *A. arenaria*, *A. cf. austriaca*.

* Абсолютное число микроспор.

не позволяют говорить о таежной фазе развития растительности, выделяемой⁽⁶⁾ для времени накопления нижнехвалынских отложений и нижнехвалынских толщ шоколадных глин.

Растительность со времени верхнего хазара до верхнего хвалына в основном оставалась однотипной, близкой к современной. Обнаружены микроспоры тех же родов и видов, которые произрастают здесь и в настоящее время (кроме ели). Характерной чертой развития растительности со времени верхнего хазара было уменьшение облесенности (особенно в левобережье) и увеличение участков с ксерофитной и галофитной растительностью в связи с возрастанием площадей с засоленными почвами.

Таким образом, наши материалы позволяют расчленить исследованную толщу на палинологической основе, выделить синхронную пыльцу хвалынских отложений от переотложенной дохвалынской, а также вносят дополнения и уточнения в общепринятое представление о характере верхнеплейстоценовой растительности Северного Прикаспия⁽⁷⁻¹¹⁾.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
23 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. А н а н о в а, Проблемы ботаники, в. 4 (1959). ² М. П. Г р и ч у к, Тр. Ком. фер. по спорово-пыльцевому анализу, 1948, 1950. ³ К. И. С о л о н е в и ч, Тр. Инст. геогр. АН СССР, 37 (1946). ⁴ G. E r d t m a n, An Introduction to Pollen Analysis, Waltham (Mass), 1943. ⁵ J. I v e r s e n, Danmarks Geol. Unders., Raekke 4, 2, № 15 (1936). ⁶ В. П. Г р и ч у к, Тр. Инст. геогр. АН СССР, 52, 7 (1952). ⁷ В. Н. С у к а ч е в, В кн. Растительность СССР, 1, 1938. ⁸ П. И. Д о р о ф е е в, Бот. журн., 41, № 6 (1956). ⁹ П. И. Д о р о ф е е в, Бюлл. Комиссии по изучению четвертич. периода, № 22 (1958). ¹⁰ А. А. Ч и г у р я е в а и др., Научный ежегодник Саратовск. унив., 1954 (1955). ¹¹ К. В. В о р о н и н а, Уч. зап. Саратовск. гос. унив., 64, в. биол.-почвенный, 1955.

МИНЕРАЛОГИЯ

В. И. БУДНИКОВ, Ю. П. КАЗАНСКИЙ и А. И. ЛЕЖНИН

ОТКРЫТИЕ БЕНТОНИТОВ В КУЗБАССЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 XII 1959)

В 1956 — 1958 гг. Новосибирским территориальным геологическим управлением, проводившим структурно-поисковое бурение в северо-восточной части Кузбасса, в районе бассейна р. Большая Грязная и ее левых притоков была вскрыта пачка пепловых туфов, туффитов и продуктов их изменения — монтмориллонитовых глин.

Туффитовые породы и глины залегают в виде пласта мощностью 7 — 10 м верхней части ишановской подсвиты (P_1^I) и прослежены скважинами на площади около 200 км².

Они имеют зеленовато-серую и светло-зеленую окраску, слоисты, жирны на ощупь, воскоподобны. В воде набухают и превращаются в вязкую, пластичную массу с увеличением первоначального объема в 7,5 раза.

По механическому составу среди них различаются псаммитовые и алевролитовые разности, причем последние явно преобладают в составе пачки.

В легкой фракции песчаной размерности примерно половина состава приходится на обломки вулканического стекла, вторая половина представлена терригенным обломочным материалом (кварц, олевые шпаты, эффузивы, углистые частицы). Среди алевролитовых частиц содержание нормально-осадочного материала резко сокращается, и в их составе преобладает вулканический пепел.

Микроскопическое изучение показало, что центрирующее вещество туфов и туффитов представляет собой смесь тонкодисперсного пеплового материала и монтмориллонита. Наименее измененные разности туффитов содержат большое количество пеплового материала, представленного бурыми и бесцветными частицами характерной остроугольной, серповидной и округлой формы (рис. 1). Среди пепловых частиц преобладают зерна показателем преломления 1,525 — 1,528.

Реже встречаются обломки с показателем преломления 1,520 — 1,525.

Туфы, играющие основную роль в составе описываемого горизонта, изменены значительно сильнее туффитов и в большей своей части превращены в монтмориллонитовые глины. Минеральный состав глин кроме изучения в прозрачных шлифах был подвергнут термическим, рентгеноструктурным, химическим и спектральным исследованиям.

Термические исследования, выполненные З. Ф. Гонцовой, показывают, что во фракции 0,001 мм преобладает монтмориллонит: на типичной термической кривой (рис. 2) отчетливо выделяются эндотермические остановки при 180 и 725°, характерные для этого минерала (²). Кривые потери са также имеют монтмориллонитовый тип.



Рис. 1. Формы пепловых частиц туффитов. 50 ×

Вывод о монтмориллонитовом составе глин подтверждается данным рентгеноструктурного анализа (табл. 1). По мнению М. Ф. Соколова глины представлены диоктаэдрическим монтмориллонитом, дифракционная

Таблица 1

Рентгенограмма фракции 0,001 мм
Условия съемки: Си-антикатод; Ni-фильтр толщиной 0,015 мм; $D = 57,3$ мм;
 $d = 0,55$ мм

№ линии	I	$\frac{da}{n}$	№ линии	I	$\frac{da}{n}$	№ линии	I	$\frac{da}{n}$
1	10	14,0	5	8ш	{2,59 2,49	9	6	{1,700 1,650
2	2	6,3	6	2	2,25	10	9	1,500
3	9	4,48	7	3	2,12	11	6	1,290
4	8ш	3,22	8	2	1,82	12	5	1,243

картина которого хорошо согласуется с основными особенностями дифракционной картины монтмориллонитов (3). В отдельных образцах глин кроме монтмориллонита установлен в виде примеси α -кристобалит, образование которого связывается с раскристаллизацией вулканического стекла.

Химические анализы глин, проведенные Н. М. Резаповой, также свидетельствуют о их монтмориллонитовом составе (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав глин

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	П. п. п.	H ₂ O	Сумма
68,86	14,69	1,00	0,89	0,26	0,01	0,04	1,38	0,58	0,86	3,07	0,11	3,87	4,80	100,45
64,34	15,55	0,80	1,98	0,32	0,02	0,02	1,87	1,00	0,58	3,25	0,61	4,49	5,74	100,57
67,34	14,64	1,81	0,89	0,29	0,03	0,03	1,57	1,51	0,52	3,00	0,55	4,09	5,39	101,68

Молекулярные отношения кремнезема к сумме полуторных окислов изменяются в пределах 4,49 — 5,73, что сопоставляется с анализами тонких фракций монтмориллонитовых глин из верхнемеловых отложений Тюменской обл. и эоценовых глин АзербССР (4).

Спектральный анализ, выполненный для трех образцов, показал повышенное содержание в них титана (0,5%) и бария (0,03%). Такие элементы как ванадий, бериллий, медь, олово, стронций и хром, присутствуют в количестве около 0,001%.

Описанные монтмориллонитовые глины являются продуктом изменения вулканического пепла туфов и туффитов. Последние, несомненно, имеют осадочное происхождение, так как для них характерна обычная горизонтальная и мелковолнистая слоистость бассейнового типа, обусловленная присыпкой растительного детрита, и в их составе присутствует нормально осадочный обломочный материал.

Химическое разложение пеплового материала, переносимого ветром (пепловые частицы лишены следов окатанности), происходило в солоноватом водном бассейне, на что указывают находки солоноватоводных пелеципод — представителей первой алыкаевской фауны (5) в подстилающих монтмориллонитовые глины угленосных отложениях.

Генезис описанных глин и такие важные физические свойства их, как пластичность и набухание в воде с большим увеличением первоначального объема, свидетельствуют о том, что мы имеем дело с истинными бентонитами.

Установленные в Кузбассе бентониты должны привлечь самое пристальное внимание разведочных организаций, и в первую очередь Западно-Сибирского геологического управления и Кемеровского совнархоза, как сырье, имеющее большое практическое применение в различных отраслях промышленности.

Выгодное географическое расположение, относительно значительная площадь распространения и обычная для такого типа месторождений мощность пласта ⁽⁵⁾ являются достаточными аргументами для постановки разведочных работ с целью оценки месторождения, если к тому же учесть, что в Западной Сибири по существу отсутствуют промышленные месторождения бентонитов.

Бентониты, благодаря своей яркой окраске, относительно хорошей выдержанности, достаточно отчетливому установлению на электрокаротажных диаграммах, являются надежным маркирующим горизонтом в ишановской подсвите северо-восточной части Кузбасса. Более того, если учесть абсолютную изохронность этого горизонта (исходя из условий его образования), бентониты являются идеальным опорным литологическим горизонтом, что подтверждает идеи Л. Л. Халфина ⁽¹⁰⁾ о возможности установления такого рода горизонтов в угленосных бассейнах.

Открытие бентонитов в Кузбассе имеет также известное общетеоретическое значение, как новый документ проявления нижнепермской вулканической деятельности. По показателю преломления описанный пепловый материал относится к извержениям дацитового, андезитового или трахитового типа ⁽⁸⁾. Нижнепермские эффузивные толщи такого состава известны на хр. Калба ^(4, 7).

М. П. Русаков и Г. М. Фремд ⁽⁶⁾ описывают нижнепермские вулканы и неки в юго-западной части Джунгарского Алатау. Эффузивы и туфы, связанные с ними, имеют преимущественно средний состав. В настоящее время еще нет достаточного материала для достоверного установления источников пепловых частиц в ишановской подсвите Кузбасса. Возможно, что ими являются вулканы хр. Калба или Джунгарского Алатау.

Обь-Иртышская экспедиция
Сибирского научно-исследовательского института геологии,
геофизики и минерального сырья

Поступило
5 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ф. В и к у л о в а, Общая характеристика глин, Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин, М., 1957. ² И. И. Г и н з б у р г, И. А. Р у к а в и ш н и к о в а, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР, 1951. ³ В. И. М и х е е в, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957. ⁴ М. В. М у р а т о в, В. И. С л а в и н, Краткий геологический очерк Калбы, Очерки по геологии Сибири, Изд. АН СССР, 1953. ⁵ Д. В. Н а л и в к и н, Учение о фациях, 1, Изд. АН СССР, 1956. ⁶ М. П. Р у с а к о в, Г. М. Ф р е м д, Изв. АН КазССР, сер. геол., в. 3 (32) (1958). ⁷ Г. И. С о к р а т о в, Зап. Сиб. фил. АН СССР, в. 9 (1950). ⁸ В. Е. Т р ё г е р, Таблицы для оптического определения породообразующих минералов, М., 1958. ⁹ Л. Л. Х а л ф и н, Пластинчатожаберные моллюски угленосных отложений Кузбасса, Тр. Горно-геол. инст. Зап.-Сиб. фил. АН СССР, в. 9 (1950). ¹⁰ Л. Л. Х а л ф и н, Об опорных палеонтологических горизонтах и границах на примере стратиграфии Кузнецкого бассейна, Вопросы геологии Кузбасса, Томск, 1959.

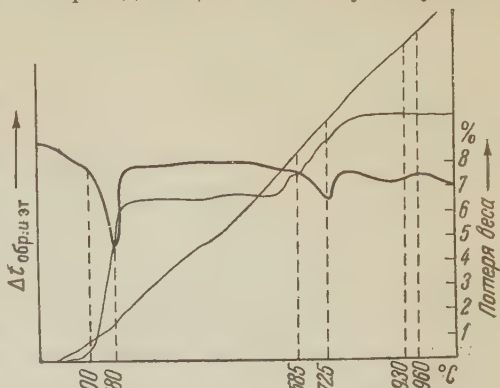


Рис. 2. Типичные термографические кривые фракции 0,001 мм

Б. И. РЫЖОВ и В. А. МОЛЕВА
НАХОДКА МИЗЕРИТА В СССР

(Представлено академиком Н. В. Беловым 17 XI 1959)

История открытия мизерита очень интересна. Впервые он был найден в 1891 г. в Арканзасе и описан Дж. Ф. Вильямсом под названием натроксонотлита (Na_2O до 4,5%). Минерал был встречен в метаморфических сланцах в ассоциации с ортоклазом, эгирином и волластонитом вблизи контакта с мощной дайкой нефелиновых сиенитов. Вильямс указывал, что найденный им минерал является продуктом разложения волластонита.

В 1937 г. В. Т. Шаллер, делая сводку по волластонитам, обратил внимание на работу Вильямса и заинтересовался натроксонотлитом. Вместе с Х. Д. Мизером он посетил место его находки и собрал дополнительный материал. Повторный анализ минерала выявил грубую ошибку в определении щелочей (Na_2O 0,91%; K_2O 6,37%). Это дало основание Шаллеру опровергнуть существование натроксонотлита и описать найденный минерал под названием мизерита (в честь Х. Д. Мизера, одного из виднейших геологов Геологического общества США).

Наиболее ценные образцы мизерита были отосланы в Национальный музей в Вашингтоне. До последнего времени это была единственная в мире находка мизерита.

Летом 1955 г. при изучении Ходжа-Акчанского щелочного массива (Киргизская ССР, Алайский хребет) в одном из левых притоков р. Лой-су был найден минерал, оказавшийся по своим физическим свойствам и химическому составу аналогичным мизериту Шаллера*.

Минерал встречен в тесном парагенезисе с щелочной роговой обманкой, альбитом, волластонитом, диопсидом, карбонатом в скалах, образовавшихся на контакте щелочной интрузии с известняками. Мизерит образует радиально-лучистые и шестоватые массы, реже встречается в виде агрегатов длиннопризматических кристаллов. Цвет минерала бледно-розовый, при выветривании обесцвечивается. Блеск стеклянный. Твердость высокая (> 5 по шкале Мооса). Черта белая, излом неровный. Обладает совершенной спайностью в двух направлениях (параллельных удлинению минерала). В соляной кислоте медленно растворяется. Удельный вес 2,84 (определен методом гидростатического взвешивания).

В шлифах минерал бесцветен, содержит многочисленные непрозрачные красновато-бурые в отраженном свете (вероятно, окислы железа) пылевидные включения, придающие ему слабо-буроватую окраску. Угасание прямое, удлинение отрицательное. Оптически двуосный, положительный. Угол оптических осей равен 78° (определен на федоровском столике). $N_g = 1,588$, $N_p = 1,579$. $N_g - N_p = 0,009$ (определены иммерсионным методом).

Химический анализ приведен в табл. 1.

* Честь открытия мизерита в СССР принадлежит И. В. Куприяновой, так как автор в период обработки материалов для настоящей статьи узнали от нее о находке ею мизерита в породах Алданского массива. Это значительно облегчило диагностику среднеазиатского мизерита.

Таблица 1

Окисел	Вес. %	Мол. колич.	Атомн. колич.	Группировка	Кратность	Мизерит из Арканзаса, вес. %
SiO ₂	49,20	0,8200	0,8200	0,8200	5	49,83
TiO ₂	—	—	—	—	—	0,84
Fe ₂ O ₃ *	1,00	0,0062	0,0124	—	—	0,42
FeO	He опр.	—	—	—	—	0,06
Al ₂ O ₃	0,20	0,0020	0,0040	—	—	1,62
CaO	36,22	0,6468	0,6468	—	—	—
MnO	1,33	0,0187	0,0187	} 0,6668	4,07	34,76
BaO	0,20	0,0013	0,0013			0,26
K ₂ O	6,47	0,0688	0,1376	0,1376	0,84	6,37
Na ₂ O	0,92	0,0148	0,0296	0,0296	0,18	0,91
F	0,90	0,0473	0,0473	0,0473	0,29	—
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	4,20	0,2333	0,4666	0,4666	2,85	4,89
Σ	100,64	—	—	—	—	99,96
—F ₂ = 0	0,37	—	—	—	—	—
	100,27	—	—	—	—	—

* Обусловлено механической примесью окислов железа.

Таблица 2

Дебаграмма мизеритов из Средней Азии и Арканзаса

№№ п. п.	Мизерит из Средней Азии		Мизерит из Арканзаса		№№ п. п.	Мизерит из Средней Азии		Мизерит из Арканзаса	
	l	d, Å	l	d, Å		l	d, Å	l	d, Å
1	1	5,09	—	—	25	1	1,552	—	—
2	1	4,57	—	—	26	1	1,514	—	—
3	1	4,01	—	—	27	1	1,483	—	—
4	4	3,81	—	—	28	1	1,440	—	—
5	5 (дв.)	3,31	—	—	29	4	1,413	—	—
6	10 (дв.)	3,10	10	3,15	30	1	1,382	—	—
7	—	—	5	3,07	31	1	1,351	—	—
8	—	—	8	2,94	32	2	1,318	—	—
9	8	2,87	4	2,82	33	2	1,287	—	—
10	7	2,73	4	2,78	34	1	1,262	—	—
11	8	2,63	6	2,68	35	3	1,250	—	—
12	1	2,45	—	—	36	3	1,213	—	—
13	4	2,33	—	—	37	3	1,200	—	—
14	4	2,27	—	—	38	2	1,164	—	—
15	1	2,15	—	—	39	1	1,123	—	—
16	5	2,08	4	2,10	40	1	1,114	—	—
17	2	1,967	—	—	41	7	1,098	—	—
18	2	1,916	—	—	42	4	1,090	—	—
19	5	1,827	—	—	43	1	1,083	—	—
20	1	1,754	—	—	44	1	1,053	—	—
21	1	1,699	5	1,672	45	6	1,043	—	—
22	8	1,657	—	—	46	1	1,029	—	—
23	1	1,635	—	—	47	5	1,010	—	—
24	1	1,574	—	—	48	6	1,005	—	—

На основании данных пересчета химического анализа состав минерала можно выразить следующей формулой: $K_{0,84}Na_{0,18}Ca_{4,07}Si_5O_{13}(OH)_{2,85}F_{0,29}$ или, округляя, $(K, Na)Ca_4Si_5O_{13}(OH, F)_3$.

Спектральный полуколичественный анализ кроме элементов, определенных химическим анализом, дал Nb, La, Zr, Y, Mg (0,0n%); Sr, Pb (0,0n%); Sn (0,00 n%); Be, Cu, Tl (0,000 n%).

Свойство	Мизерит из Средней Азии	Мизерит из Арканзаса
Цвет	Розовый	Розовый
Форма выделения	Радиально-лучистые агрегаты	Волокнистые агрегаты
Оптический характер	Двуосный, положительный	Двуосный, положительный
Угасание, удлинение	Прямое, отрицательное	Прямое, отрицательное
N_p	1,579	1,580
N_g	1,588	1,590
$N_g - N_p$	0,009	0,010
$2V$	78°	2E ~ 60°
Удельный вес	2,84	2,84
Химическая формула	(K, Na) Ca ₄ Si ₅ O ₁₃ (OH, F) ₃	KCa ₄ Si ₅ O ₁₃ (OH) ₃

Расчет дебаеграммы мизерита, полученной А. С. Анисимовой в рентгено-структурной лаборатории, приведен в табл. 2. Для сравнения в той же таблице приведены межплоскостные расстояния мизерита Шаллера.

Характер кривой обезвоживания аналогичен кривой обезвоживания мизерита Шаллера.

В табл. 3 для сравнения приведены некоторые физические свойства мизерита из Средней Азии и мизерита из Арканзаса.

Институт геологии рудных месторождений
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. T. Schaller, Am. Mineralogist, 35, № 9--10 (1950).

Н. Г. ХРУЩОВ

**НАБЛЮДЕНИЯ НАД ТУЧНЫМИ КЛЕТКАМИ
В ДЕАФФЕРЕНТИРОВАННОЙ КОЖЕ**

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 30 XII 1959)

В последнее время появляется все больше исследований, посвященных тучным клеткам Эрлиха (обзор новейших работ имеется у ряда авторов (1-4)). Однако все еще остаются нерешенными многие вопросы как функционирования, так и происхождения тучных клеток. Одним из путей выяснения проблем, связанных с тучными клетками, наряду с цитохимическими работами, могут служить исследования тучных клеток в различных экспериментальных и патологических условиях (лучевое поражение, анафилаксия, опухоли и т. д.).

Исходя из вышесказанного, интересно было проследить, как ведут себя тучные клетки в коже, лишенной чувствительной иннервации.

Экспериментальными животными служили взрослые кошки, которым производилось удаление чувствительных спинномозговых узлов ($C_1 - C_3$). В результате данной операции чувствительности лишались участки кожи заушной области. Материал брался в различные сроки после деафферентации (от 2 дней до 6 мес.), фиксировался в 12% нейтральном формалине, заливался в целлоидин-парафин и окрашивался азур-II-эозином, тионином по Шморлю, в ряде случаев витально трипановым синим с докраской азур-II-эозином или тионином. Кроме того, возникшие язвы исследовались методом препаратов-отпечатков, предложенным М. П. Покровской и М. С. Макаровым (5).

В ранее выполненных исследованиях (6) показано, что общая реакция кожи заушной области кошки на деафферентацию заключается в резком расширении сосудов, скоплении в них сегментоядерных лейкоцитов, отеке и нейтрофильной инфильтрации денервированных тканей, а также в прогрессирующей дедифференцировке всех клеточных структур. Отмеченные явления приводят к деструктивным изменениям, вплоть до образования так называемых трофических язв.

Наряду с названными изменениями в деафферентированной коже обращает на себя внимание и реакция тучных клеток.

Постепенно число тучных клеток в лишенной чувствительности коже нарастает, и в поздние сроки после операции можно уже говорить о тучноклеточной инфильтрации (рис. 1). В соединительной ткани кожи мастоциты располагаются повсеместно. Они, собираясь в группы или изолированно, встречаются как около сосудов (чаще всего), так и вне связи с последними. Часто можно наблюдать, как масса тучных клеток как бы подстилает эпидермис, при этом отдельные клетки проникают в толщу последнего (рис. 2 б). Несколько раз удавалось видеть единичные тучные клетки, расположенные глубоко в утолщенном эпидермисе (рис. 2 а). Эти клетки имели нормальное ядро, типичную зернистость, которая, однако, окрашивалась несколько интенсивнее обычного.

Группы тучных клеток или отдельные мастоциты могут располагаться в непосредственной близости от язвенного дефекта, попадая часто и на его

поверхность. Доказательством этому может служить то, что иногда тучные клетки определялись на препаратах-отпечатках, взятых с поверхности язв образующихся в деафферентированной коже.

Тучные клетки в лишенной чувствительности коже имеют разнообразную форму — от округлой до вытянутой, отростчатой.

Часто в отдельных тучных клетках наблюдается вакуолизация. Вакуоли иногда могут достигать очень больших размеров.

Нередко можно видеть и явления так называемой дегрануляции (рис. 3 а). Выделение метакроматических гранул из тучных клеток наблюдается в поздние сроки после деафферентации, обычно в местах обильного их скопления.

На наших препаратах количество зерен в тучных клетках колебалось в больших пределах. Можно было наблюдать, что протоплазма одних клеток очень богата зернистостью, протоплазма других — содержит лишь единичные специфические гранулы. Между этими двумя крайними формами тучных клеток имеется ряд промежуточных элементов.

При витальной окраске трипановым синим отчетливо выступают различия между тучными клетками и элементами ретикуло-эндотелия. Если гистиоциты интенсивно накапливают гранулы красителя, то тучные клетки, содержащие хотя бы несколько типичных метакроматических зерен, уже лишены способности накапливать трипановый синий. Однако, несмотря на различное отношение к трипановому синему, и гистиоциты, и тучные клетки располагаются общими клеточными рядами или группами. Можно наблюдать ряды клеток, состоящие из плотно прилежащих друг к другу гистиоцитов и тучных клеток; последние могут находиться как на конце этого ряда клеток, так и в середине его. Встречаются и попарно расположенные клетки, одна из которых содержит метакроматические гранулы, а другая — зернышки трипанового синего.

Обращает на себя внимание и такое довольно частое расположение тучных клеток (рис. 3 б), когда отдельная клетка как бы обхватывается клетками фибробластического ряда, при этом между тучной клеткой и телом фибробласта имеется светлое пространство.

Нам не удавалось видеть кариокинетического деления тучных клеток. Очевидно, они размножаются преимущественно прямым делением, картины которого наблюдались сравнительно часто.

Полученные нами данные дают возможность высказать мнение по некоторым вопросам, связанным с тучными клетками.

На основании наших препаратов можно утверждать, что мастоциты способны к передвижению. Мы могли наблюдать тучные клетки и непосредственно у язвенного дефекта, и в толще эпидермиса, и на препаратах-отпечатках, взятых с поверхности язв. Кроме того, о возможности тучных клеток к амебoidalному передвижению говорит и вариабильность их внешней формы.

Характерным для тучных клеток является расположение их в одном клеточном ряду с гистиоцитами, что особенно хорошо видно при витальной окраске трипановым синим и докраске специфическими для мастоцитов методами.

Подвижность, расположение в одном клеточном ряду с гистиоцитами, вариабильность внешней формы тучных клеток, на наш взгляд, указывают на их теснейшую связь с клетками ретикуло-эндотелиальной системы.

Рис. 1. Скопление тучных клеток под утолщенным эпидермисом. 6 мес. после удаления спинальных ганглиев ($C_2 - C_3$ с 2 сторон); ок. 10, об. 8×

Рис. 2. а — тучная клетка в эпидермисе; 3 мес. после удаления спинальных ганглиев ($C_1 - C_3$ с 2 сторон); ок. 10, об. 40 ×. б — скопление тучных клеток под эпидермисом и их проникновение в него; 4 мес. после удаления спинальных ганглиев ($C_1 - C_3$ с 2 сторон); ок. 10, об. 20 ×

Рис. 3. а — явление дегрануляции тучных клеток; 40 дней после удаления спинальных ганглиев ($C_2 - C_4$ с 2 сторон); ок. 10, об. 90 ×. б — тучная клетка, охваченная фибробластами; 4 мес. после удаления спинальных ганглиев ($C_1 - C_3$ с 2 сторон); ок. 10, об. 90 ×

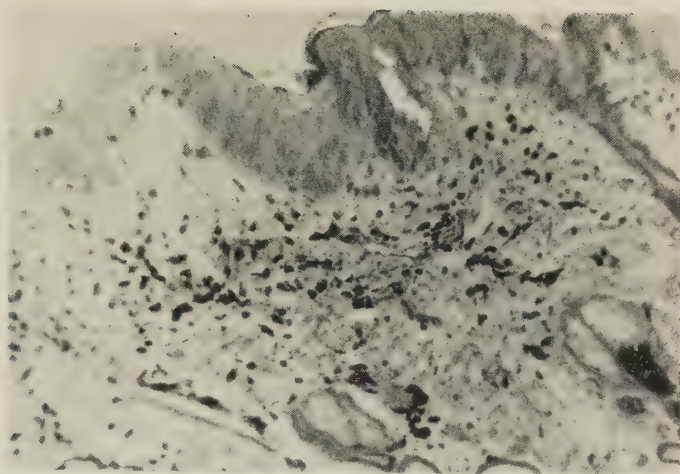


Рис. 1.

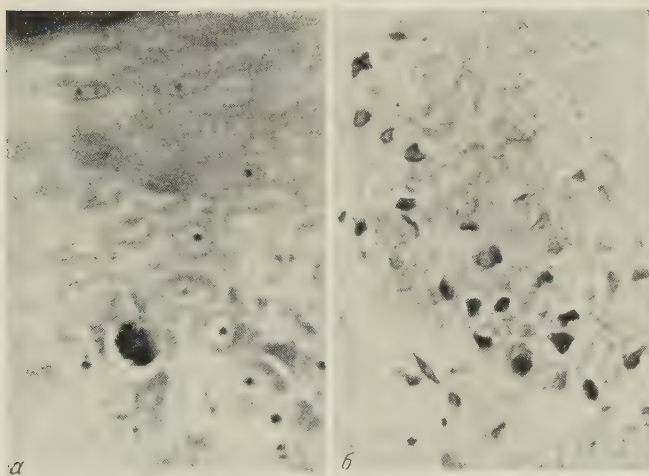


Рис. 2.

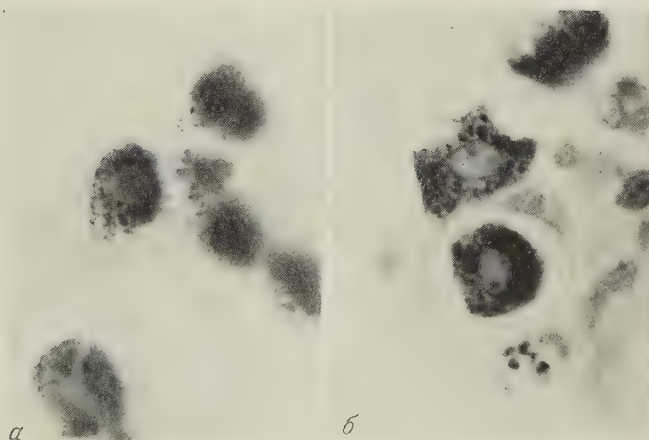


Рис. 3.

ды должны согласиться с мнением Анталози (⁷), считающего тучные клетки не чем иным, как ретикуло-эндотелиальными элементами, накопившими метакхроматические гранулы.

В пользу взгляда, что тучные клетки могут возникать путем накопления метакхроматических гранул элементами РЭС, говорит наблюдаемое многими авторами и нами наличие переходных форм от клеток, не содержащих специфических гранул (гистиоциты, макрофаги), к клеткам с обильной метакхроматической зернистостью.

Наши опыты с витальной окраской показали, что содержащие специфические гранулы тучные клетки не способны к накоплению коллоидных красителей и фагоцитозу. Это утверждение не согласуется с данными А. И. Пандиковой (⁸), которая считает, что тучные клетки могут быть макрофагами. Однако, судя по описаниям автора, картины фагоцитоза наблюдались в тучных клетках, потерявших метакхроматические гранулы. Специфическая метакхроматическая зернистость в протоплазме является характерным признаком тучных клеток, и поэтому клетку, потерявшую зернистость, очевидно, считать тучной уже нельзя. По всей вероятности, автор наблюдал фагоцитоз в обычном макрофаге, напоминающем по форме тучную клетку.

Таким образом, литературный материал и наши данные говорят о теснейшей связи тучных клеток с элементами ретикуло-эндотелиальной системы. С полным правом можно предположить, что последние в определенных условиях путем переработки продуктов обмена основного вещества соединительной ткани накапливают метакхроматические гранулы и тем самым преобразуются в тучные клетки. В нормальной коже необходимые условия для описанного процесса, очевидно, имеют место около сосудов, по ходу которых тучные клетки чаще всего и располагаются. В патологических условиях, в частности при деафферентации, в результате нарушения нормального метаболизма соединительной ткани, такие условия возникают не только по ходу сосудов. Этим предположением можно объяснить и повсеместное распространение тучных клеток в лишенной чувствительности коже. Превращаясь в тучные клетки путем накопления метакхроматических гранул, ретикуло-эндотелиальные элементы теряют способность фагоцитировать и накапливать коллоидные краски в своей протоплазме.

Второй Московский государственный
медицинский институт
им. Н. И. Пирогова

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. L. Maunard, J. F. Riley, G. B. West, *Phys. Rev.*, **37**, № 2, 221 (1957).
К. М. Данилова, *Арх. патол.*, **20**, № 1, 3 (1958). ³ G. Asboe-Hansen, *Phys. Rev.*, **38**, № 3, 446 (1958). ⁴ К. К. Рудзит, Гепариноциты, 1959. ⁵ М. П. Поровская, М. С. Макаров, Цитология раневого экссудата как показатель процесса заживления раны, 1942. ⁶ Н. Г. Хрущов, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, № 5, 780 (1959). ⁷ Z. Antalozsy, *Zs. ges. innere Med.*, **10**, № 9, 443 (1955). ⁸ А. И. Пандикова, *Сборн. научн. тр. Башкирского мед. инст.*, **10**, 37 (1957).

Член-корреспондент АН СССР Б. Л. АСТАУРОВ и В. Н. ВЕРЕЙСКАЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ПАРТЕНОГЕНЕЗА У ТРИПЛОИДНЫХ МЕЖВИДОВЫХ ГИБРИДОВ ШЕЛКОВИЧНОГО ЧЕРВЯ

Как известно, экспериментальные полиплоиды нередко отличаются улучшением тех или иных хозяйственно важных признаков, а также представляют ценный материал для последующей селекции, благодаря резкому возрастанию генетической пластичности. В то время как на растениях экспериментальная полиплоидия достигла больших успехов, среди полных животных экспериментальные полиплоиды получены пока только у тутового шелкопряда *Bombyx mori* L. (¹⁻⁴, ⁷). Массовое получение константных триплоидных и тетраплоидных форм стало возможным у тутового шелкопряда потому, что их можно размножать с помощью искусственного партеногенеза. Однако партеногенетические клоны состоят из одних самок. У тутового шелкопряда нетрудно получить тетраплоидов обоего пола. Тем не менее выведение обоеполой тетраплоидной расы или линии до сих пор оказывалось неосуществимым, так как $4n$ -самки нормально плодовиты, а $4n$ -самцы полностью бесплодны. Одной из наиболее вероятных причин и стерильности является нарушение сперматогенеза в результате нередко поливалентной конъюгации гомологичных хромосом. Работы на растениях показывают, что стерильность этого рода может быть преодолена, если тетраплоидия получена на базе гибридного генотипа или амфидиплоидии. В последнем случае два хромосомных набора принадлежат одной расе или виду, а два — другому, и конъюгация идет лишь между вполне идентичными гомологами, т. е. только попарно. На основе межвидовой гибридизации домашнего тутового шелкопряда *B. mori* L. с диким видом *B. mandarina* Моого можно рассчитывать получить амфидиплоидов в роде *Bombyx* и в этом случае не исключено, что самцы-амфидиплоиды окажутся плодовитыми. Для решения этой задачи возможен следующий путь. Тетраплоидных самок *B. mori* нужно скрестить с самцами *B. mandarina*. В результате получатся триплоидные особи $2n \text{ mori} + 1n \text{ mandarina}$. Эти триплоидные самцы и самки, как это обычно бывает и как это имеет место у ауто триплоидов, должны быть абсолютно стерильными (¹, ²). От них можно надеяться получить потомство только путем искусственного партеногенеза. Установлено далее (³), что партеногенетические $3n$ -самки *B. mori* в отличие от полностью стерильных $3n$ -самок, полученных скрещиванием $\text{♀ } 4n \times \text{♂ } 2n$, частично плодовиты. Дело в том, что вследствие соматической полиплоидизации они часто бывают химерными и наряду с овоцитами $3n$ образуют овоциты $6n$. Эти последние, как четко полиплоидные, способны к нормальному мейозу и после двух делений созревания образуют триплоидные яйцеклетки, которые при оплодотворении гаплоидными спермиями дают начало обоеполой тетраплоидии (¹, ²). Если у гибридных партеногенетических триплоидов $2n \text{ mori} + 1n \text{ mandarina}$ окажутся те же свойства, что и у ауто триплоидов *B. mori*, то скрещивание с самцами *B. mandarina* должно дать начало тетраплоидам обоего пола, которые будут обладать двумя наборами хромосом *B. mori* и двумя — *B. mandarina*, т. е. будут амфидиплоидными.

ми. Диплоидное число хромосом у *B. mori* и *B. mandarina* уссурийской, также, по-видимому, и шанхайской рас равно 56 (⁵).

Выведение обоеполой плодовой тетраплоидной расы, помимо очевидного теоретического интереса, могло бы открыть некоторые перспективы и для селекционной практики.

Здесь сообщаются результаты первого этапа работы, осуществленного по этому плану в 1957 — 1959 гг., — получение триплоидных гибридов и их размножение посредством термического партеногенеза.

Исходным материалом послужили самки *B. mori* из двух тетраплоидных моновольтинных партеногенетических клонов $4n$ 17, $4n$ 22 и самцы *B. mandarina* уссурийской и шанхайской рас (⁶).

Тетраплоидные самки весенней генерации *B. mori* спаривались в марлевых изоляторах с самцами *B. mandarina*. В 1957 г. использовались самцы уссурийской и шанхайской рас, а в 1958 г. уссурийцы и метисы первой генерации, полученные от скрещивания уссурийской и шанхайской рас.

Всего в 1957 и 1958 гг. от скрещивания $\text{♀ } 4n \text{ } B. mori \times \text{♂ } 2n \text{ } B. mandarina$ было получено 103 кладки (39 в 1957 г. и 77 в 1958 г.). Кладки инкубировались по отдельности. Результаты скрещиваний разного типа в 1957 и 1958 гг. сходны, поэтому будут приведены только суммарные данные по всему материалу.

Среднее число яиц в кладке равно 31 (пределы 30 — 561). Проценты выхода определялись отношением числа гусениц к общему числу яиц. Выход гусениц колеблется от 2,0 до 84,0%. Наибольшее число кладок имеет выход 10 — 30%. Средний процент выхода по всем скрещиваниям составляет 27,9.

Пониженный выход гусениц из тетраплоидных яиц, оплодотворенных нормальным спермием, наблюдался и в скрещиваниях внутри вида *B. mori*. Средний процент выхода гусениц, по ранее опубликованным данным (¹), составил 76 — 77% к общему числу яиц. Это связано с тем, что $4n$ -самки откладывают некоторое количество неполноценных абортивных яиц. В скрещиваниях $\text{♀ } 4n \text{ } mori \times \text{♂ } 2n \text{ } mandarina$ процент выхода гусениц перичных триплоидов еще ниже (27,9%). Такой низкий выход, несомненно, обусловлен не только абортивностью известной части яиц, но и межвидовой гибридизацией, которая сопровождается некоторым понижением процента оплодотворения.

Известно (⁶), что дикого шелкопряда и полукровных гибридов дикого и домашнего шелкопряда не удастся успешно воспитывать в червоводные из-за заболевания желтухой. Вольные выкормки в марлевых изоляторах непосредственно на деревьях всегда проходили успешнее. Триплоидные межвидовые гибриды содержат только $\frac{1}{3}$ «крови» дикого вида. Можно было ждать, что они окажутся способными безболезненно переносить обычный для *B. mori* режим червоводни. Поэтому одна партия гусениц кормилась в марле-

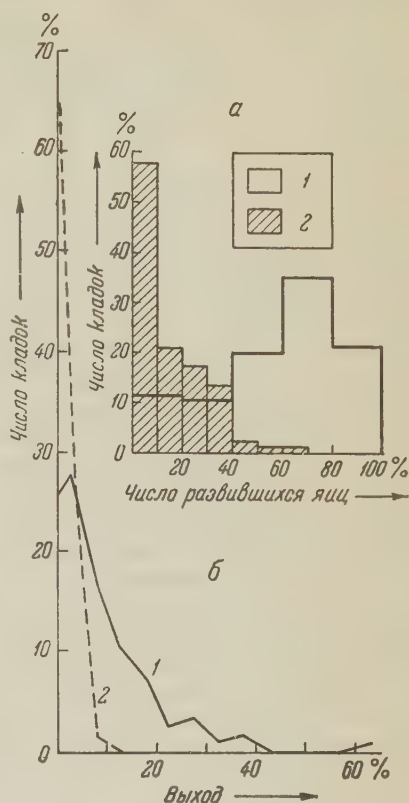


Рис. 1. Распределение триплоидных кладок по проценту развившихся яиц (а) и выходу партеногенетических личинок (б). 1 — гибридные триплоиды, 2 — ауто триплоиды

вых изоляторах непосредственно на деревьях, а другая, как и домашний шелкопряд, в червоводне. Заболевание жултухой наблюдалось в конце V возраста в обеих партиях, но особенно сильно от нее пострадали гусеницы, выращенные в червоводне. Среди них от 554 гусениц V возраста было получено лишь 313 коконов (56,5%), тогда как из 987 «вольных» гусениц того же возраста завели коконы 787 (79,7%). Гибель от желтухи во время нимфомы также была большей при комнатной выкормке (68,1% против 30,3% среди «вольных»). Таким образом, все приведенные материалы убеждают в том, что и триплоидные гибриды с $\frac{1}{3}$ «дикой крови» лучше воспитываются в условиях вольной выкормки. Поэтому в 1959 г. все гусеницы выкармливались в марлевых изоляторах на деревьях. При этом из 944 гусениц V возраста было получено 724 кокона. Из них 278 погибли во время нимфомы.

Гибридные самцы всех групп скрещивания (251 из 267 в 1958 г. и в 194 в 1959 г.) были спарены с диплоидными самками для подтверждения их триплоидности. Ни одна самка из 445 не была оплодотворена. Все скрещенные самцы оказались бесплодными, т. е. триплоидными. Таким образом, можно не сомневаться, что и все самки — сестры проверенных самцов — действительно были триплоидными. Неоплодотворенные яйца этих первичных триплоидных самок были извлечены из яйцеводов и проактивированы при тех же условиях, что и гrena тутового шелкопряда, т. е. при температуре 46° в течение 18 мин. (1,2).

В 1958 г. было извлечено 280 кладок. Из них часть активировалась поодиночке, часть была объединена в смеси по 2 — 5 кладок в каждой. Всего получилось 114 смесей и кладок. В 1959 г. все 252 извлеченные кладки были проактивированы по отдельности. Средний размер кладки, вычисленный по данным 1959 г., равен 371, предел вариаций 53 — 717 яиц.

Все активированная гrena была просчитана с учетом общего числа яиц в кладке или смеси кладок, числа правильно пигментированных и числа abortивных недоразвитых яиц, характерных для кладок триплоидных самок. Abortивные яйца составили в среднем 3 — 6% к общему числу яиц. В отдельных случаях их было много (до 30 — 45%) или не было вовсе. Ранее было показано (2), что у аутотриплоидов эти цифры гораздо выше. В среднем процент abortивных яиц у них составляет 14,5% при максимум 60% (2). Кладки гибридных триплоидов по сравнению с аутотриплоидами содержат большее число нормальных яиц, и, следовательно, в них можно ожидать и более успешного выхода партеногенетических личинок.

Процент яиц, развившихся до пигментации серозы, у гибридных триплоидов значительно выше, чем у аутотриплоидов (рис. 1 а). У первых наибольшее число кладок пигментировалось в пределах 60 — 80%, а вторых в пределах 0 — 5%. Последние цифры взяты из материалов, опубликованных ранее (2). Средний процент пигментации гибридных триплоидов составляет 61,4%.

Выход личинок первичных партеногенетических триплоидов пока получен только из грены, активированной в 1958 г. Из 114 активированных проб грены (отдельных кладок и смесей кладок) выход гусениц имел место в 84 (73,7%), тогда как у аутотриплоидов *B. mori* (2) только в 38 кладках из 115 (33,0%). На рис. 1 б сравнивается выход партеногенетических гусениц в процентах к общему числу яиц в 114 пробах гибридных триплоидов и в 115 кладках партеногенетических аутотриплоидов *B. mori*. У первичных аутотриплоидов выход гусениц свыше 10% встречается очень редко, обычно он колеблется в пределах 0 — 5%. У гибридных первичных триплоидов примерно 40% кладок имеют выход гусениц 10 — 40%. В одной кладке он достиг 63%.

Таким образом, гибридные триплоиды обладают значительно большей способностью к первичному партеногенезу, чем аутотриплоиды *B. mori*. Это согласуется с тем, что наблюдалось ранее при сравнении температурного партеногенеза у чистых видов *B. mori* и *B. mandarina*, с одной стороны,

гибридов F_1 — с другой, и заслуживает большого внимания в связи с давно обсуждаемым и до сих пор не вполне ясным вопросом о связи между гибридизацией и партеногенезом (^{1,4}). Сравним проценты выхода ди- и триплоидных первичных партеногенетических гусениц *B. mori*, *B. mandarina* и гибридов F_1 *B. mandarina* \times *B. mori* (материалы по успешности партеногенеза внутривидового и гибридного партеногенеза (проценты выхода) взяты из работы (⁴), а данные об успешности партеногенеза у аутотриплоидов из (²)):

Д и п л о и д ы

<i>B. mori</i>	3—5%
<i>B. mandarina</i>	0,5—1,5%
$1n$ <i>mandarina</i> + $1n$ <i>mori</i>	25,0%

Т р и п л о и д ы

<i>B. mori</i>	0,6%
$2n$ <i>mori</i> + $1n$ <i>mandarina</i>	8,1%

Как следует из приведенных данных, гибридизация благоприятствует успешности температурного партеногенеза и у диплоидных, и у триплоидных гибридов. Выход гусениц гибридных триплоидов значительно превышает не только выход аутотриплоидов, но и выход первичных партеногенетических диплоидов чистых видов *B. mori* и *B. mandarina*.

Все гибридные партеногенетические триплоиды, как и ожидалось, казались самками. Они были мельче и слабее триплоидов, полученных путем скрещивания тетраплоидных самок с диплоидными самцами, что отмечалось ранее и для аутотриплоидов (^{3,4}). Выкормка проводилась только на деревьях, куда было высажено 2788 личинок I возраста. Основная масса этих гусениц погибла, по всей вероятности, в I же возрасте, как это наблюдалось и у партеногенетических аутотриплоидов. В IV—V возрасте желтухой болячки только единичные особи. От 338 гусениц V возраста был собран 331 кокон. На стадии куколки погибло всего 48 особей.

Кладки 30 партеногенетических бабочек были извлечены и проактивированы для репродукции гибридных триплоидов и получения гибридных триплоидных клонов. Основной же материал (251 $3n$ -самка) был использован для скрещивания с самцами *B. mandarina*. Если скрещенные нами партеноотриплоиды обладают теми же свойствами, что и партеногенетические аутотриплоиды *B. mori*, т. е. если среди них имеются химерные особи типа $3n + 6n$, то они должны быть частично плодовитыми за счет гексаплоидных овоцитов, и в ближайшем поколении нами должны быть получены амфидиплоиды обоего пола со структурой $2n$ *mori* + $2n$ *mandarina*. Испытание плодовитости амфидиплоидных самцов даст ответ на вопрос о возможности преодоления мужской стерильности тетраплоидов тутового шелкопряда таким же путем, каким это часто достигается у растений.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
15 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Л. Астауров, Искусственный партеногенез у тутового шелкопряда, Изд. АН СССР, 1940, стр. 124. ² Б. Л. Астауров, Бюлл. МОИП, отд. биол., 60, № 2, 7 (1955). ³ Б. Л. Астауров, Бюлл. МОИП, отд. биол., 61, № 2, 45 (1956).
Б. Л. Астауров, The present state of problems of artificial parthenogenesis in *Bombyx mori* L., *B. mandarina* Moore and in their hybrids,—in press. ⁴ Б. Л. Астауров, А. Д. Голышева, И. С. Рогинская, Цитология, 1, № 3, 327 (1959). ⁵ Б. Л. Астауров, В. П. Острякова-Варшавер, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 154 (1957). ⁶ Y. Tanaka, Advances of Gen., 5, N. Y., 1953, p. 239.

Д. Т. ЖОГОЛЕВ

СВЕТОВЫЕ ЛОВУШКИ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КРОВОСОСУЩИХ ДВУКРЫЛЫХ В УСЛОВИЯХ СРЕДНЕЙ АЗИИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 I 1960)

В последние годы в Советском Союзе стал применяться распространенный за рубежом способ сбора кровососущих двукрылых (комаров — *Culicidae* и мокрецов — *Culicoides*) при помощи световых ловушек (¹⁻³). В различных географических зонах этот метод дает разные результаты.

Летом 1959 г. в Средней Азии мы испытывали пригодность таких ловушек для сбора не только комаров и мокрецов, но и москитов — *Phlebotomus*. Работа проводилась с 9 VI по 2 IX на территории Марыйской обл. Туркменской ССР в бассейнах рр. Мургаба и Теджена, а также в пустыне Кара-Кумы между этими реками. Применялись световые ловушки с засасывающим устройством (^{4,5}). Насекомые, привлеченные светом, при помощи вентилятора увлекались в приемник, где их убивали хлороформом. Испытывались несколько источников света *. Для сравнения одновременно делались сборы кровососущих двукрылых другими, хорошо известными способами (на липкую бумагу, пробирками, учетным колоколом). За время работы было выловлено более 180 тыс. комаров, 37 тыс. мокрецов и 10 тыс. москитов. Испытание световых ловушек производилось в ландшафтах различного типа: в песчаной и глинистой пустыне, в долинах рек с культурной растительностью тугаями и болотами.

При низкой численности москитов в июне (0,2 — 0,6 на один лист липкой бумаги за ночь) в световую ловушку за 30 мин. попадало 5 — 10 насекомых. В июле сборы их начали возрастать. Наибольшее количество москитов было обнаружено в августе в 20 км северо-западнее г. Серахса: этот район является очагом кожного лейшманиоза. Наблюдения производились здесь на участке лесовой пустыни, который примыкал к покрытому тамариско-тополевыми тугаями долине р. Теджена. На листы липкой бумаги развешенные на высоте 80 см от земли, при отсутствии ветра попадало по 4 — 8 москитов за ночь, а из нор большой песчанки (*Rhombomys opimus* Licht.) их вылавливалось иногда до нескольких сот на один лист. Средний сбор ловушкой в этих условиях составлял 250, а максимальный 700 москитов за 30 мин. В сборах обоими методами преобладал *Phlebotomus paratasi* Scop. В других пунктах на свет летели также *Ph. arpaklensis* Perf., *Ph. chinensis* Newst., *Ph. alexandri* Sint., *Ph. caucasicus* Marz., *Ph. andrejewi* Shak. Ловушки включались через 30 мин. после захода солнца. Самые большие сборы были получены в период от 22 до 24 час. В эти часы отмечалось и наиболее сильное нападение москитов на человека.

Сведения о мокрецах Средней Азии невелики (⁶). Изучение этих двукрылых затрудняется тем, что в условиях невысокой численности далеко не всегда удается обнаружить их какими-либо другими способами, кроме сборов на свет, а этот метод недостаточно разработан и применяется еще редко.

* При упоминании в тексте о сборах ловушкой без указания источника света подразумевается ловушка с ртутной лампой ПРК-4.

Световые ловушки оказались наилучшим методом сбора мокрецов. Только с их помощью удалось установить наличие двукрылых этого рода во всех пунктах работы — на территории семи районов Марыйской обл. На свет мокрецов отлавливали всегда в сотни и тысячи раз больше, чем другими способами. В Мургабском и Тедженском оазисах в световую ловушку обычно попадало от нескольких десятков до нескольких сотен мокрецов за 10 мин. (максимальный сбор 2640). В пустыне мокрецы встречались в меньшем количестве. За 30 мин. удавалось собрать 20 — 30 мокрецов (максимум 80). Часто сбору кровососущих двукрылых здесь мешал ветер. В оазисах под защитой растительности или строений влияние ветра сказывалось меньше. Снижались сборы ловушками и при свете луны.

Таблица 1

Род	Общее число	Голодные		С наличием красной крови		С кровью измененного цвета		Без крови, со зрелыми яйцами	
		абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%
<i>Phlebotomus</i>	5091	1612	31,7	40	0,8	3182	62,5	257	5,0
<i>Culicoides</i>	5968	1932	32,3	0	0	3416	57,4	620	10,3
<i>Culicidae</i>	7026	5010	71,3	138	2	1743	24,8	135	1,9

Из 9 найденных видов мокрецов наиболее распространенными являются *Culicoides puncticollis* Beck., *C. schultzei* End. В районе Серахса (долина р. Теджен) преобладает *C. turkmenicus* Gutz.

Комаров в значительном количестве удалось обнаружить лишь на болоте с камышом в 8 км севернее г. Иолотани, где они составляли от 40 до 99% всех летевших на свет насекомых. Преобладал *Aedes caspius caspius* (98%). Наиболее интенсивное его нападение, по данным учета колоколом, совпадало со временем наибольшего лёта на свет. Оно начиналось через час после захода солнца и продолжалось до 22 — 24 час. Максимальный сбор ловушкой за 5 мин. в июне составил 12 500 комаров, колоколом — 360. Средние сборы этими методами в июле были, соответственно, 1000 и 25 комаров.

Самки москитов и мокрецов попадали в световые ловушки чаще всего на промежуточных стадиях пищеварения (табл. 1). Голодных было почти вдвое меньше. Со свежей кровью их отлавливалось единицы. Среди самок комаров, собранных ловушками, преобладали голодные. Их было большинство и в сборах сачком. При сборе москитов на липучки 80% самок составляли не пившие крови. Следовательно, преимущественного привлечения светом голодных самок москитов, как это наблюдалось Т. И. Дергачевой (?), не отмечено.

В ловушках применялась ртутная лампа ПРК-4, электролампы разной мощности, авто- и велофары. Для сравнения одновременно включались две одинаковые ловушки с разными источниками света. После каждого учета их меняли местами. Проведено 480 таких опытов. Ртутная лампа действовала сильнее электроламп мощностью до 500 вт. Авто- и велофары с лампочкой 60×21 вт (12 в), направляя пучок лучей на значительное расстояние, привлекали насекомых не слабее электроламп в 400 вт.

Изучалось влияние на насекомых отдельных частей спектра некоторых источников света. Для этого лампа помещалась в футляр из специального стекла, которое пропускало лучи только определенной области спектра. Наиболее сильно привлекают кровососущих двукрылых ультрафиолетовые и сине-зеленые лучи. Действие ртутной лампы не снижалось фильтрами УВС-1 и УФС-3, которые задерживают большую часть видимых лучей и пропускают ультрафиолетовые. Электролампы с фильтрами СЗС-8 и СЗС-16, выделяющими сине-зеленую область спектра, привлекали кровососущих двукрылых в такой же степени, как и без фильтров. Красный фильтр КС-2 резко снижал действие этих ламп.

В зависимости от численности насекомых и продолжительности учета в ловушках наиболее целесообразно применять электролампы 25 — 400 в и ртутные лампы ПРК-4. При питании током от аккумулятора лучшие результаты дает велофара с лампочкой 50 × 21 вт (12 в).

В условиях Средней Азии световые ловушки с успехом могут применяться, наряду с другими способами, для сбора москитов, а также комаров. Часы наибольшей активности их, благодаря высокой температуре, приходятся здесь на темное время суток.

Для сбора мокрецов световые ловушки являются наилучшим методом, который позволяет в короткое время собирать их в значительно большем количестве, чем другими способами.

Поступило
11 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Бреев, Девятое совещание по паразитол. пробл., Тез. докл., 1958.
² Е. А. Погодина, В. М. Сафьянова, Зоол. журн., 36, 6 (1957). ³ К. А. Бреев, Паразитологич. сборн., 18 (1958). ⁴ Г. А. Мазохин-Поршняков, Энтомологич. обзор., 37, 2 (1958). ⁵ Д. Т. Жоголев, Энтомологич. обзор., 38, 4 (1959).
⁶ А. В. Гуцевич, Энтомологич. обзор., 38, 3 (1959). ⁷ Т. И. Дергачева, Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, 28, 5 (1959).

В. Г. КУЛИКОВА

О ПЕРЕДАЧЕ СТРОНЦИЯ-90 САМКАМИ КРЫС ДЕТЕНЬШАМ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 30 XII 1959)

Радиостронций принадлежит к одним из наиболее важных с радиотоксикологической точки зрения элементов в общей массе радиоактивных загрязнений среды обитания животных и человека. За последнее десятилетие довольно хорошо, в особенности у млекопитающих, изучено распределение по органам и выделение ряда инкорпорированных радиоизотопов, в том числе и стронция (¹). Изучение судьбы инкорпорированных радиоизотопов представляет интерес не только в качестве непосредственной основы радиотоксикологических прогнозов и расчета локальных доз. Оно интересно и с точки зрения общей, биогеоценологической и биогеохимической проблемы о распределении, миграции и концентрации излучателей по различным живым и косным компонентам окружающей нас природы (²). Исходя из этих точек зрения (радиотоксикологической и биогеоценологической), мы проводим в дополнение к общим опытам по распределению и выделению важнейших инкорпорированных млекопитающим изотопов изучение их передачи через плацентарный и молочный барьеры детенышам (^{3,4}).

В настоящей работе приводятся данные по накоплению и передаче радиостронция в молоке крыс, по поступлению изотопа в эмбрионов и детенышей в зависимости от времени инкорпорации его самкам, а также результаты определения содержания радиостронция в трех последующих поколениях от самок, которым он вводился.

Все опыты проводились на белых лабораторных крысах-самках. Sr⁹⁰ вводился однократно, внутривентриально по 3м Си на крысу в форме раствора хлорида стронция. После установления радиоактивного равновесия между стронцием и его дочерним продуктом Y⁹⁰ пробы измерялись на счетной установке типа Б с горизонтальным счетчиком.

Таблица 1

Концентрация Sr⁹⁰ в молоке и тушке крысят в разное время после внутривентриального введения (в импульсах в минуту на 1 г сухого веса)

Время после введения Sr ⁹⁰	Концентрация			Время после введения Sr ⁹⁰	Концентрация		
	молоко	тушка без содержимого желудка	среднее в тушке		молоко	тушка без содержимого желудка	среднее в тушке
1 час	2690	40	} 1297	1 день	14060	5613	} 5222
4 час.	46925	1250		3 дня	1660	6665	
6 час.	39225	1344		5 дней	700	5477	
				8 дней	180	3134	

Как видно из табл. 1, уже через час после введения Sr⁹⁰ кормящим самкам он в заметном количестве появляется в молоке, к 6 часу концентрация увеличивается почти в 15 раз, а в последующем радиоактивность молока

Содержание Sr^{90} у потомства самок после внутрибрюшинного введения
(в процентах от введенного количества)

Время введения Sr^{90} самкам	Новорожденные крысят		10-дневные крысят		Разница	Р
	число	%	число	%		
За 50 дней до начала беременности	10	$0,040 \pm 0,0038$	51	$0,144 \pm 0,0078$	0,104	0,0001
В разные сроки беременности						
1—16	25	$0,29 \pm 0,019$	77	$0,88 \pm 0,025$	0,59	0,0001
17—19	16	$2,04 \pm 0,187$	21	$2,63 \pm 0,192$	0,59	0,035
20—22	14	$3,86 \pm 0,217$	19	$4,69 \pm 0,260$	0,83	0,021
Во время первой беременности *	28	$0,054 \pm 0,004$	106	$0,227 \pm 0,008$	0,174	0,0001

* Приведены результаты второй беременности.

резко снижается. (Для измерения радиоактивности молоко извлекалось из желудка детенышей.) Параллельно с увеличением концентрации стронция в молоке в первые сутки опыта отмечалось повышение концентрации в тушках крысят; в дальнейшем, вплоть до 8 дня, концентрация держалась почти на одном уровне. Подобную картину наблюдал Мэно у коз с Ca^{45} (5).

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что максимальное количество радиостронция наблюдается в организме новорожденных в тех случаях, когда изотоп был введен самкам-матерям в последние сроки беременности (2—4%). При этом из материнского организма выносятся в среднем 12—24% введенной радиоактивности, а в отдельных случаях до 35%. Соответственно этому содержание радиостронция в скелете самок снижалось на 10—12% по сравнению с контролем. При введении радиостронция до или в начале беременности каждый развивающийся эмбрион к моменту рождения накапливает, соответственно, 0,04 и 0,29% радиостронция. Поступление Sr^{90} в эмбрионы из организма матери при вторичной беременности примерно такое же, как при инкорпорации его за сравнительно долгий срок до начала беременности.

Из табл. 2 видно также, что за 10 дней лактации каждый детеныш получил через молоко значительное количество радиостронция, независимо от времени введения его самкам. Следует отметить, что во всех опытах, за исключением опыта, в котором радиостронций вводился в последние 6 дней беременности, количество изотопа, выделяющегося с молоком, значительно превышало накопление его из организма матери эмбрионами через плаценту (порядок величин: 0,17—0,59% с молоком на одного детеныша и 0,04% через плаценту на один эмбрион).

Наши опыты по изучению длительности выделения радиостронция из организма детенышей, накопивших изотоп во время эмбрионального развития и 30-дневного вскармливания молоком радиоактивной самки-матери показали, что около 30% попавшего в организм изотопа сохраняется в каждом детеныше до возраста одного года.

Из табл. 3 видно, что из организма матери каждый детеныш выносит от 2,1 до 10,6% введенной радиоактивности; общий вынос зависит от численности помета и колеблется от 5 до 45%. В связи с этим мы и наблюдаем сильное снижение содержания радиостронция в скелете лактирующих крыс.

Наконец, табл. 4 показывает, что Sr^{90} , введенный первоначально беременным самкам, передается из поколения в поколение. При этом животное каждого последующего поколения выносит около 1% радиостронция, сохранившегося в самке предыдущего поколения. Объясняется это, по-ви-

Таблица 3

Содержание Sr^{90} в тушках детенышей и в скелете лактирующих и контрольных самок через 2 и 20 суток после внутрибрюшинного введения в разные сроки лактации (в процентах от введенного количества)

Время введения, дней лактации	Численность помета	Sr^{90} в тушке детеныша	Всего поступило Sr^{90} в детенышей с молоком	Sr^{90} в скелете самок
Через 2 дня				
Контроль				31,3 \pm 1,24
1	9	2,10 \pm 0,147	18,9	17,8 \pm 0,00
3	7	2,48 \pm 0,072	17,3	16,0 \pm 2,65
5	2	2,18 \pm 0,265	4,3	29,2 \pm 0,70
7	5	5,34 \pm 0,277	26,7	17,2 \pm 0,00
9	7	3,91 \pm 0,190	27,3	21,6 \pm 0,55
15	2	3,14 \pm 0,377	6,2	32,8 \pm 0,63
16	10	3,70 \pm 0,202	37,0	13,1 \pm 0,09
17	9	4,69 \pm 0,274	42,2	12,9 \pm 0,02
19	6	4,05 \pm 0,254	24,3	18,7 \pm 0,11
21	12	2,16 \pm 0,133	25,9	22,4 \pm 0,48
Среднее без контроля	6,9	3,38	23,3	20,1
Через 20 дней				
Контроль				23,0 \pm 0,65
1	4	3,46 \pm 0,252	13,8	10,4 \pm 0,05
2	10	2,94 \pm 0,335	29,4	10,5 \pm 0,07
3	3	6,18 \pm 0,674	18,5	6,8 \pm 0,00
3	8	3,53 \pm 0,108	28,2	6,5 \pm 1,19
9	3	9,40 \pm 0,817	28,2	6,7 \pm 0,28
10	9	4,89 \pm 0,665	44,0	3,7 \pm 0,54
11	7	5,75 \pm 0,376	40,2	11,2 \pm 0,42
12	5	8,92 \pm 0,259	44,6	9,4 \pm 0,19
15	3	10,60 \pm 0,234	31,8	15,8 \pm 0,98
Среднее без контроля	5,7	6,18	30,9	9,0

Таблица 4

Содержание Sr^{90} в потомстве трех поколений от самок, которым он был введен за 1—3 дня до родов (в процентах от введенного количества и от содержавшегося в самках следующего поколения)

		Возраст		
		1 день	30 дней	80 дней
F ₁	Число крыс	14	6	6
	Содержание Sr^{90}			
	% к Р	3,86 \pm 0,217	3,31 \pm 0,318	1,91 \pm 0,144
F ₂	% к 80-дневным	200	173	100
	Число крыс	8	18	6
	Содержание Sr^{90}			
F ₃	% к Р	0,006 \pm 0,001	0,027 \pm 0,002	0,020 \pm 0,004
	% к F ₁	0,31	1,41	1,04
	Число крыс	9	10	
F ₃	Содержание Sr^{90}			
	% к Р	0,001 \pm 0,0002	0,006 \pm 0,001	
	% к F ₂	5	30	

димому, тем, что локализованный в скелете стронций выделяется из организма крайне медленно; некоторое повышение выделения наблюдается лишь при беременности и лактации, когда известная его доля поступает через плаценту и молоко в детенышей. Наши данные по стронцию в этом отношении хорошо согласуются с результатами Хевеши, проследившего передачу черепашкам радиофосфора на протяжении трех поколений у мышей⁽⁶⁾.

Результаты вышеописанных опытов указывают на довольно высокую мобилизуемость стронция в организме беременных и особенно лактирующих животных. Радиостронций, полученный потомством во время внутриутробного развития через плаценту и в период вскармливания через молоко, весь медленно выделяется из растущего организма и передается из поколения в поколение.

В заключение выражаю глубокую благодарность Н. В. Тимофееву-Ресовскому за постоянное руководство и интерес к моей работе.

Институт биологии Уральского филиала
Академии наук СССР

Поступило
29 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. П. Трегубенко, Бюлл. Уральск. отд. МОИП., в. 1 (1958). ² Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бот. журн., 42, 2 (1957). ³ В. Г. Куликова, ДАН, 114, 1, 77 (1957). ⁴ В. Г. Куликова, Мед. радиол., 5, 5 (1959). ⁵ M. Maeno et al., The Univ. of Hokkaido, Sapporo. (Цитируется по Сасаки. Матер. Международн. конфер. по мирн. использованию атомной энергии, 12, 1958, стр. 354). ⁶ G. Hevesy, Th. Svedberg Jubilee Volume Almqvist Wiksells, Uppsala, 1944, p. 456.

И. М. ШАПИРО

ХРОМОСОМНЫЕ АБЕРРАЦИИ И НАРУШЕНИЯ МИТОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАК ФАКТОРЫ, ЛИМИТИРУЮЩИЕ РЕПАРАЦИЮ ТКАНЕЙ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 30 XII 1959)

Если принять, что размножение клеток после воздействия ионизирующей радиации идет по экспоненциальному закону, то число новообразованных клеток n через t дней после облучения будет $n_1 = n_0 2^{\frac{v}{\tau} t}$, где n_0 — число жизнеспособных клеток, оставшихся после облучения, v — доля делящихся клеток, τ — продолжительность митоза. Под жизнеспособными клетками в данном случае подразумеваются клетки, не имеющие хромосомных перестроек, ведущих к утрате в результате митоза части хромосомного материала, т. е. асимметрические интра- и интеробмены, терминальные делеции. Ранее было показано, что клетки с подобными хромосомными повреждениями погибают в I—III поколениях ⁽¹⁾.

Таким образом, n_0 и v можно рассматривать как основные факторы, обуславливающие скорость восстановления численности популяции клеток в облученных тканях.

В настоящей статье будут рассмотрены изменения обоих параметров в зависимости от дозы радиации.

В качестве тест-объекта в излагаемых ниже экспериментах использовались эпителий роговицы черных (линия С-57) и белых нелинейных мышей обоего пола весом 18—20 г. Облучение проводилось на рентгеновской установке РУП-1 при следующих условиях: 200 кв, 15 ма, фильтр 0,75 мм Al + 0,5 мм Cu, мощность дозы 207—323 г/мин. При использовании доз до 700 г животным облучали тотально, при больших дозах — оба глаза и лицевую часть черепа. Остальные участки тела при этом экранировали свинцовой пластинкой толщиной 4—5 мм. В части опытов облучали только один глаз. Ранее было показано, что хромосомные aberrации возникают лишь при непосредственном воздействии радиации на клетки, а митотический индекс ретерпевает одинаковые изменения при локальном облучении глаз и тотальном облучении животного ⁽²⁾. Поэтому изменения, обнаруживаемые при описанной выше форме опытов, можно было рассматривать как характерные для тотального облучения.

В разные сроки после облучения животных забивали, глазные яблоки фиксировали в жидкости Буэна, готовили тотальные препараты роговицы, которые окрашивали гематоксилином Караччи или Эрлиха. В соответствующие сроки забивали для контроля необлученных мышей. Митотический индекс у каждого животного определяли путем подсчета числа делящихся клеток среди 20 000—30 000 клеток, а затем пересчитывали на 1000 клеток.

На каждую точку наблюдений при изучении митотического индекса использовали 5—7 мышей, лишь при облучении в дозе 30 кг (на 5 и 7 сутки после воздействия) — по 3 мыши. Для контроля были забиты в соответствующие сроки 20 необлученных животных и высчитан средний митотический индекс.

Определение процентного содержания клеток с хромосомными aberrациями (с ацентрическими фрагментами, мостами) производилось в первую очередь после облучения митозе — через 1—3 дня, а при дозах 1500—3000 г — через 4 дня после облучения; среди клеток на стадиях ана- и телофазы каждого животного подсчитывалось 50—100 таких клеток. На точку на

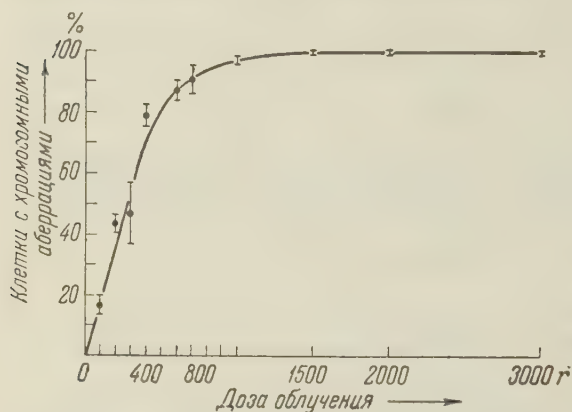


Рис. 1. Процентное содержание клеток с хромосомными aberrациями в эпителии роговицы в зависимости от дозы радиации

го клеток сохраняет способность к делению (рис. 2). Митотическая активность после таких доз полностью подавляется в течение 1—3 суток (гибель клеток в этот период не наблюдается), а затем она частично восстанавливается.

Очевидно, что даже при низком по сравнению с нормой митотическом индексе через более или менее продолжительный промежуток времени могла произойти регенерация ткани, если бы размножающиеся клетки были жизнеспособными. С этой точки зрения, снижение митотического индекса после облучения можно рассматривать как фактор замедляющий, но не абсолютно препятствующий репарации.

Напротив, в тех случаях, когда летальные хромосомные повреждения обнаруживаются у всех клеток, регенерация становится невозможной. Можно видеть, что дозы, при которых летальные aberrации возникают у 100% клеток, по крайней мере на один порядок меньше таковых, при которых еще часть клеток сохраняет способность к делению.

Таким образом, представленные данные показывают, что летальные хромосомные повреждения являются основным фактором, лимитирующим регенерационные возможности тканей после воздействия радиации. Следует считать, что после воздействия в дозах 3000 г и больше в эпителии роговицы возникали полиплоидные клетки. Подобное увеличение плоидности ранее диплоидных клеток может, по-видимому, явиться фактором, способствующим выживанию клеток с летальными хромосомными повреждениями.

Как правило, после облучения большими дозами обнаруживаются гигантские многоядерные клетки, некоторые из которых сохраняют способ

блюдений в этих опытах в среднем брали по 5 мышей. В норме продолжительность инкубации теркиназа в эпителии роговицы равна 3 суткам (1). Способ статистической обработки данных был сообщен там же.

На рис. 1 представлен график зависимости от дозы процентного содержания в эпителии роговицы мышей линии С-51 клеток с aberrациями. Можно видеть, что при дозе, близкой к 2000 г, практически все клетки имеют летальные хромосомные повреждения.

В отличие от картины даже при воздействии в дозах 10—30 кг, еще довольно мно

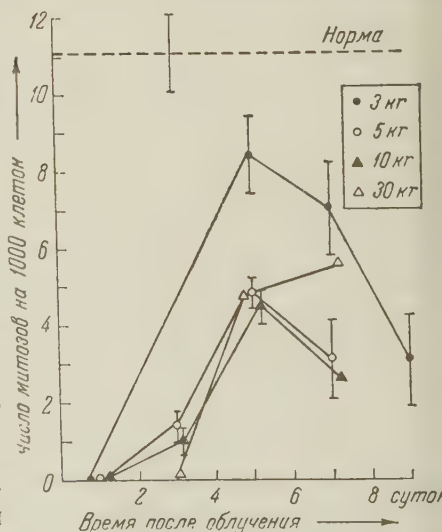


Рис. 2. Митотический индекс в эпителии роговицы после облучения

ность к делению, вступая в митоз одновременно всеми ядрами. Подробнее об этом будет сообщено позже.

Очевидно, что нарушения митотической активности, хромосомные перестройки и генные изменения являются не связанными между собой эффектами радиации. В пользу такого вывода говорит следующее: 1) хромосомные перестройки и генные мутации являются необратимыми изменениями, тогда как нарушения способности к делению — в значительной степени обратимый процесс; 2) поскольку возникновение разрыва хромосомы в том или ином месте — случайное событие, следует признать, что клетки могут делиться, имея повреждения различных хромосом в разных участках. При высоких дозах радиации (3—30 кГ), как правило, повреждаются несколько хромосом. Было показано, что угнетение митотической активности не связано с нарушением синтеза ДНК, последний продолжается и после остановки деления (³). Однако изложенные данные вовсе не отрицают важной роли поражения ядра клетки в механизме задержки деления после облучения, о чем будет сообщено в дальнейшем (⁴).

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
26 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Шапиро, М. М. Константинова, ДАН, 125, 3, 654 (1959).
² И. М. Шапиро, ДАН, 114, 4, 760 (1957). ³ J. F. Whitfield, Exptl. Cell Res., 18, 126 (1959). ⁴ И. М. Шапиро, Н. Н. Ротт, И. Т. Расс, Биофизика (1960) — в печати.

Л. С. АГРОСКИН, Н. В. КОРОЛЕВ, И. С. КУЛАЕВ, М. Н. МЕЙСЕЛЬ
и Н. А. ПОМОЩНИКОВА

ОБ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ И ПОЛИФОСФАТОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 28 XII 1959)

В настоящее время в литературе имеются лишь некоторые данные о спектре поглощения пуриновых и пиримидиновых оснований и нуклеиновых кислот в видимой области спектра при возбуждении длинноволновыми у.-ф. лучами (¹⁻³).

Вместе с тем тот факт, что полосы поглощения пуриновых и пиримидиновых колец лежат глубоко в у.-ф. области, дает основание ожидать у них также и у.-ф. флуоресценцию (⁴). Следует указать, что в самое последнее время в литературе появились сообщения об у.-ф. флуоресценции растворов аденина и гуанина (^{5, 6}). О флуоресценции других пуриновых и пиримидиновых оснований, самих нуклеиновых кислот, а также полифосфатов до сих пор никаких указаний в литературе не было. Однако, учитывая важность выявления ультрафиолетовой флуоресценции таких биологически важных соединений, как нуклеиновые кислоты и полифосфаты, особенно для обнаружения их локализации в отдельных клеточных структурах (⁷), мы решили предпринять дальнейшие попытки в этом направлении.

Применяя специально разработанную аппаратуру и методику, мы попытались получить низкотемпературные спектры флуоресценции твердых препаратов ДНК, РНК, отдельных их компонентов, а также некоторых полифосфатов. Измерения флуоресценции производились на фотоэлектрическом микроспектрфлуориметре. Источником возбуждения служила ртутно-кварцевая лампа ДРШ-100, из спектра излучения которой при помощи зеркального монохроматора с дифракционной решеткой выделялись отдельные участки. Лучи, выходящие из монохроматора, очищались дополнительно газовым фильтром $Cl + Br$ (при работе в области 260—280 мμ) или стеклянным фильтром УФС-2 + ЖС-3 (при работе в области 296—313 мμ). Спектры флуоресценции анализировались аналогичным монохроматором. Ширина обеих щелей обеспечивала спектральную чистоту в пределах 3—5 мμ. Измерения производились по точкам через 8 мμ с отсчетом по зеркальному гальванометру. Полученные данные обрабатывались в соответствии со спектральной чувствительностью системы микрообъектив — монохроматор — приемник. Перед измерением препараты охлаждались в специальной камере до температуры жидкого кислорода (90° К).

Были исследованы следующие соединения. 1) Азотистые основания: аденин, гуанин, цитозин, урацил, тимин (Мерк). 2) Нуклеозиды: аденозин, гуанозин (Мерк). 3) Нуклеотиды: аденозин-5-монофосфат, гуанозин-5-монофосфат, цитидин-5-монофосфат, уридин-5-монофосфат, тимидин-5-монофосфат, уридин-5-трифосфат (Мерк). 4) Нуклеиновые кислоты: а) высокополимерная РНК, выделенная из дрожжей по модифицированному методу Керби (⁸); характеристика препарата: $\epsilon(P)_{260}$ (в фосфатном буфере $\mu = 0,1$, рН 7) = 8000, $R_{E270} = 0,61$; микробиуретовая реакция на белок (⁹) отрицательная; б) высокополимерная инфекционная РНК, выделенная из вируса табачной мозаики по методу Гирера и Шрамма (¹⁰)*; характеристика препарата: $\epsilon(P)_{260}$ (в фосфатном буфере $\mu = 0,1$, рН 7) = 7500, $R_{E270} = 0,62$; микробиуретовая реакция на

* Препарат получен А. С. Спириным (Институт биохимии АН СССР).

белок отрицательная; в) высокополимерная ДНК из эритроцитов кур, полученная по методу Керби (¹¹)*; характеристика препарата: $\epsilon(P)_{260}$ в фосфатном буфере $\mu = 0,1$ и pH 7) = 6000; $R_{E270} = 0,56$; белок в препарате отсутствует, судя по отношению $N/P = 1,67$. 5) Полифосфаты: а) Искусственные: 1) высокополимерный полифосфат, полученный в виде калиевой соли при сплавлении KH_2PO_4 при 900°; среднее число атомов в молекуле $n = 1000$ **; 2) высокополимерный полифосфат (соль Грэма) $n = 200$; 3) смесь низкополимерных полифосфатов $n = 3-7$.

б) Естественные: 1) высокополимерный кислотонерастворимый полифосфат из дрожжей, $n = 50$; 2) низкополимерный кислоторастворимый полифосфат из дрожжей, $n = 15$.

На рис. 1 представлены спектры флуоресценции нуклеиновых кислот и входящих в них пуриновых и пиримидиновых оснований, интенсивность в максимумах свечения которых принята за единицу. В табл. 1 указаны области наибольшей яркости излучения исследованных соединений при различных длинах волн возбуждающего света.

Таблица 1

Длины волн, соответствующие максимумам флуоресценции исследованных препаратов

Вещество	Максимум излучения, мμ		Вещество	Максимум излучения, мμ	
	возбуждение при λ 260—280 мμ	возбуждение при λ 296—313 мμ		возбуждение при λ 260—280 мμ	возбуждение при λ 296—313 мμ
Аденин	355	355	Урацил	355	430
Аденозин	375	375	Уридин-5-монофосфат	320	430
Аденозин-5-монофосфат	360	350	Уридин-5-трифосфат	330	340
Гуанин	370	370	Тимин	340	395
Гуанозин	325	355	Тимидин-5-монофосфат	335	375
Гуанозин-5-монофосфат	370	360	РНК	350—360	380—400*
Цитозин	400	400	ДНК	340—360	350—380*
Цитидин-5-монофосфат	330	340	Различные полифосфаты	320—350	350—360*

Данные, приведенные в табл. 1 и на рис. 1, свидетельствуют в пользу того, что все входящие в нуклеиновые кислоты пуриновые и пиримидиновые основания, а также отдельные нуклеозиды и нуклеотиды обладают характерными спектрами флуоресценции.

При рассмотрении рис. 1 следует отметить следующие факты:

1. РНК и ДНК имеют широкую полосу флуоресценции, охватывающую всю спектральную область свечения составляющих их азотистых оснований. Изгибы в спектрах флуоресценции нуклеиновых кислот можно рассматривать как принадлежащие отдельным основаниям. В этом отношении особенно характерно длинноволновое крыло спектров флуоресценции РНК и ДНК при возбуждении λ 260—280 мμ, повторяющее структуру цитозина.

2. При одной и той же области возбуждающего света отличие спектров флуоресценции ДНК и РНК определяется в основном особенностями распределения энергии в спектрах флуоресценции тимина и урацила, т. е. теми азотистыми основаниями, которые являются специфичными для каждой из них.

3. При возбуждении флуоресценции тимина и урацила в области 296—313 мμ кривая распределения энергии в их спектрах сдвигается по сравнению с соответствующими спектрами, полученными при возбуждении в области 260—280 мμ в более длинноволновую сторону. Параллельно с этим в том же направлении и в той же степени происходит сдвиг спектров флуоресценции ДНК и РНК. Заметим, что сам факт резкого изменения спектра

* Препарат получен С. А. Богатыревой (Институт биохимии АН СССР).

** Препарат получен А. С. Спириным (Институт биохимии АН СССР).

флуоресценции тимина и урацила при возбуждении у.-ф. лучами с разной длиной волны остается пока неясным. Возможно, это связано с таутомерией урацила и тимина, так как известно, что таутомерные формы одного и того же вещества могут светиться по-разному.

Таким образом, вся сумма приведенных выше данных свидетельствует в пользу того, что полученные нами спектры флуоресценции препаратов

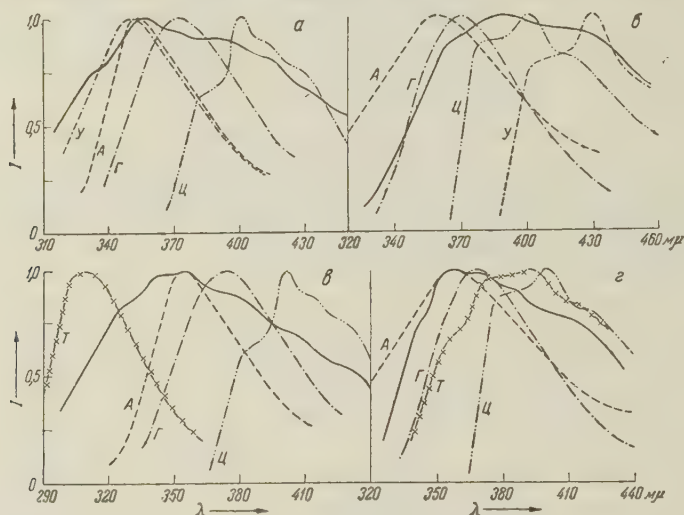


Рис. 1. Спектры флуоресценции: а, б (сплошная линия) — РНК (из дрожжей) и в, г (сплошная линия) — ДНК (из эритроцитов кур) и составляющих их оснований при возбуждении λ 260—280 м μ (а—в) и λ 296—313 м μ (б—г). А — аденин, Г — гуанин, Ц — цитозин, У — урацил, Т — тимин

нуклеиновых кислот являются, по-видимому, характерными для самих нуклеиновых кислот или их дериватов, возможно, образующихся под действием у.-ф. лучей, и не могут объясняться присутствием каких-то других, в частности белковых, примесей, тем более, что как по имеющимся в литературе данным ⁽¹²⁾, так и по нашим собственным наблюдениям, максимум ультрафиолетовой флуоресценции белков находится в области 330—340 м μ . Кроме того, нами было найдено, что препараты нуклеопротеидов, в отличие от чистых нуклеиновых кислот, также характеризуются типичным белковым максимумом в этой области.

На следующем этапе нашей работы мы предприняли попытку более детального изучения тонкой структуры высокополимерных нативных препаратов ДНК и инфекционной РНК из вируса табачной мозаики (РНК в. т. м.). В отличие от предыдущих измерений в данном случае были сняты более подробные спектры, т. е. через более короткие интервалы длин волн. Как видно из рис. 2, при возбуждении в области 296—313 м μ как для ДНК, так и для РНК в. т. м. при такой постановке измерений нам удалось выявить довольно характерную и общую для обеих нуклеиновых кислот тонкую структуру. Она выявилась в виде трех «пиков» в области 369, 377 и 385 м μ . Следует отметить, что при длительном ультрафиолетовом облучении эта тонкая структура исчезала, в результате получался спектр, типичный для данной нуклеиновой кислоты.

Интересно, что столь же детальное изучение спектра флуоресценции высокомолекулярной РНК из дрожжей не обнаружило наличия подобной тонкой структуры.

В данный момент трудно сказать, с чем именно связано наличие этих характерных пиков у инфекционной РНК в. т. м. и у ДНК. Это может быть связано в равной степени как с их особенно большой нативностью и биологической активностью, так и с какими-то структурными особенностями и

молекул. Не исключено, что эти пики обусловлены какими-то превращениями гуанина, возможно, его ионизацией, так как они возникают в области наибольшей флуоресценции именно этого компонента нуклеиновых кислот.

Кроме нуклеиновых кислот и составляющих их компонентов, нами была изучена флуоресценция различных полифосфатов. Как видно из рис. 3, при возбуждении в области 296—313 мμ все полифосфаты — как искусствен-

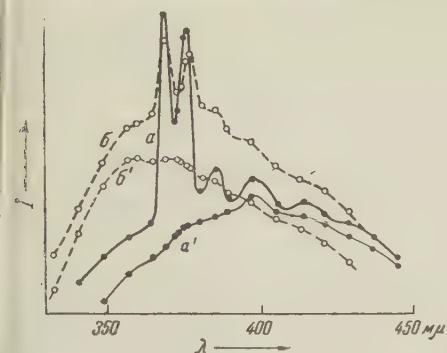


Рис. 2. Спектры флуоресценции: *a, a'* — РНК (из вируса табачной мозаики), *б, б'* — ДНК (из эритроцитов кур) при возбуждении λ 296—313 мμ. *a'* и *б'* — после у.-ф. облучения в течение 30 мин.

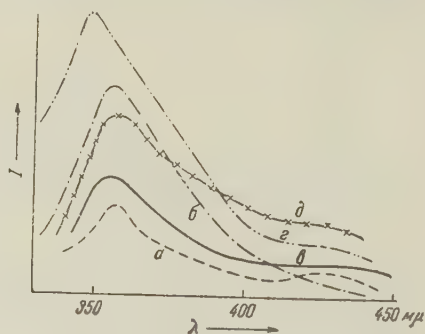


Рис. 3. Спектры флуоресценции естественных (*a, б*) и искусственных (*в, г, д*) полифосфатов с различным числом фосфатных групп *n* в молекуле. *a* — $n = 15$, *б* — $n = 50$, *в* — $n = 3-7$, *г* — $n = 200$, *д* — $n = 1000$

ные, так и естественные — обнаруживают вполне характерный и одинаковый для всех спектр флуоресценции с максимумом в области 360—350 мμ. При возбуждении в области 260—280 мμ также удастся заметить флуоресценцию конденсированных фосфатов, спектр которой несколько сдвинут в более коротковолновую область. Следует указать, что интенсивность флуоресценции полифосфатов в какой-то степени, по-видимому, связана с их полимерностью. Так, например, в случае триполифосфата нам не удалось обнаружить флуоресценции, а уже смесь полифосфатов с длиной цепи от 3 до 7 фосфатных остатков давала достаточно интенсивную флуоресценцию, причем с вполне характерным спектром. Циклический триметафосфат в отличие от триполифосфата уже при возбуждении 296—313 мμ выявлял вполне заметную флуоресценцию.

В заключение отметим, что все исследованные нами соединения — как нуклеиновые кислоты, так и полифосфаты — кроме флуоресценции обнаруживали довольно длительную зеленоватую или сине-зеленую фосфоресценцию. Более детальное изучение этого явления продолжается.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Теренину и проф. М. Д. Галанину за интерес и внимание к работе, а также А. С. Спирина и С. А. Богатыревой за любезное предоставление высокополимерных препаратов полифосфата, РНК в. т. м. и ДНК из эритроцитов кур.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Институт микробиологии
Академии наук СССР

Поступило
28 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Euler, K. Brandt, G. Neumüller, Biochem. Zs., **281**, 206 (1935).
- ² M. Stimson, M. Reuter, J. Am. Chem. Soc., **63**, 697 (1941). ³ Steele, A. Szent-Györgyi, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **43**, 477 (1957). ⁴ Е. Брумберг, Журн. общ. биологии, **17**, 401 (1956). ⁵ D. Duggan, R. L. Bawman et al., Arch. Biochem. and Biophys., **68**, 1, 1 (1957). ⁶ И. Барский, Биохимия, **24**, 5, 823 (1959). ⁷ Е. Брумберг, М. Мейсель и др., Журн. общей биол., **19**, 2, 99 (1958). ⁸ K. Kirby, Biochem. J., **64**, 3, 405 (1956). ⁹ R. Markham, S. Smith, Biochem. J., **46**, 509 (1950). ¹⁰ A. Gierer, G. Schramm, Zs. Naturforsch., **11B**, 138 (1956). ¹¹ K. Kirby, Biochem. J., **66**, 495 (1957). ¹² Ю. А. Владимиров, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 86 (1959).

Академик АН БССР Т. Н. ГОДНЕВ и Р. В. ЕФРЕМОВА

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ВОДОРОСЛЕЙ И ИЗОЛИРОВАННЫХ ХЛОРОПЛАСТОВ

В работах (^{1,2}) нами показано, что изменение спектральных свойств листьев при нагревании позволяет сделать заключение о характере связи молекул в хлорофилл-протеино-липидном комплексе — хлорофилл-голохроме, по терминологии Смита (³). Уже в 1952 г. Такашима (⁴) сообщил, что был выделен натуральный комплекс указанного типа в кристаллическом состоянии, в котором белковые молекулы ($M = 19000$) содержали около двух молекул хлорофилла. Опыты Красновского (⁵) показали, однако, что такие кристаллы могут быть получены из чистого хлорофилла кристаллизацией в пиколиновом растворе. Возможно, что кристаллы, полученные Такашима, являются смешанными, содержащими хлорофилл и белок. Вместе с тем, детальное изучение мономолекулярных и полимолекулярных пленок хлорофилла, проведенное Рабиновичем с сотр. (⁶), а также Трунит (⁷), показало, что мономолекулярные пленки хлорофилла дают такое же положение главного максимума спектра поглощения, как и листья. Поэтому можно было предполагать, что в комплексе нет молекул типа протеида, а белково-хлорофилльный комплекс можно представить себе как ассоциацию молекул хлорофилла, расположенных на белковых ламеллах и соединенных силами Ван-дер-Ваальса. Согласно Ходж и др. (⁸) и Ветштейну (⁹), молекулы хлорофилла связаны не непосредственно с белком, а с липоидами, которые в свою очередь, ассоциированы с белками.

Значительный свет на вопрос о непосредственной ассоциации молекул хлорофилла с белком может пролить исследование изменений спектральных свойств живых листьев растений при постепенном нагревании. Если связь хлорофилла с белком непосредственная, то при изменении белка (его тепловой денатурации) в полном соответствии должно протекать и изменение спектральных свойств живых листьев, что и наблюдалось нами на ряде объектов (^{1,2}).

В настоящей работе проведено исследование изменения спектральных свойств суспензий некоторых водорослей, изолированных хлоропластов, а также для сравнения листа люпина. Это представляло интерес потому, что хлоропласты водорослей имеют некоторые особенности как в морфологической структуре, так и по составу. Возможно также, что и отношение различных форм состояния хлорофилла в них может быть иным (агрегированной и неагрегированной (Красновский)) или связанной с липоидами и не связанной с ними (Франк).

В качестве объектов исследования были взяты суспензии водорослей (хлорелла, сценедесмус, эвглена, хлорококк, рафидонема), суспензии хлоропластов люпина и листья люпина. Связующей средой являлась вода. Листья и суспензии прогревались в ультратермостате от 18 до 70° и через каждые 3—5° фиксировалась длинноволновая полоса их спектра поглощения. Спектры получены в диффузном свете (с применением пластинки молочного стекла) на спектрофотометре СФ-5.

На рис. 1 показано изменение положения красного максимума листа люпина, суспензий хлоропластов люпина и суспензий некоторых водорослей в воде в зависимости от температуры. Для целых листьев люпина получена такая же картина, как и в предыдущих работах (^{1,2}). При нагревании до 50—55° изменение спектра не наступало, после чего начиналось быстрое смещение красного максимума в коротковолновую область. Это можно объяснить (¹) разрушением связей белка и, возможно, растворением освобожденных молекул хлорофилла в липоидах. Такое же изменение спектров при повышении температуры имеет место и для изолированных хлоропластов, погруженных в воду. Для суспензий хлореллы и других водорослей характер спектральных изменений при аналогичных условиях несколько иной. При температуре около 30° в спектрах этих объектов наблюдается некоторое смещение красного максимума. При температуре порядка 40° и дальнейшем нагревании до 55° изменение спектра не происходит. Около 55° максимум спектра поглощения снова начинает смещаться в коротковолновую область, совершенно аналогично смещению спектров листьев и изолированных хлоропластов. Указанное изменение спектров вызвано, по-видимому, совершенно одинаковыми причинами. Подобное явление мы наблюдали (²) ранее у растений, освещенных непродолжительное время.

Чем обусловлено смещение максимумов, наблюдаемое между 30 и 40°, пока сказать трудно. Возможно здесь сказывается влияние особенностей среды, в которую погружены хлоропласты

водорослей, или веществ, содержащихся в ней. Можно предположить, что структура молекулярных пленок и характер их сочетания между собой у водорослей несколько иной, позволяющий некоторую перестройку, не сопровождающуюся освобождением связей с белком. Возможно также, что у водорослей соотношение форм хлорофилла несколько иное.

Все полученные данные указывают на тесную ассоциацию хлорофилла с белком.

Представление о тесной связи хлорофилла с белком в последние годы нашло себе подтверждение в опытах Смита с сотр. (³). Им удалось получить продукт с молекулярным весом 1 400 000, содержащий от 2 до 10 молекул хлорофилла на сферической глобуле белка с диаметром около 100 Å. Кальвин (¹⁰) дает схему, в которой наклонно расположенные форбинные части молекулы хлорофилла ассоциированы с белком.

Нами (²) была предложена схема, согласно которой поверхность белка представляется неровной с выпуклостями, на которых, по-видимому, расположены молекулы хлорофилла, примыкая к белку форбинными частями, а фитоловыми остатками — к липоидам. В свете данных Смита и др. представляется вероятным, что граничащие с пигмент-липоидной фазой сферические глобулы белка и образуют те холмики, на которых ассоциированы хлорофильные молекулы. Размеры таких глобул позволяют думать, что их вдающиеся в липоидную фазу полусферические части могут нести около 200 молекул хлорофилла, что соответствует морфологическому выражению фотосинтетической единицы.

Таким образом, исследование изменения спектров листьев некоторых растений, суспензий изолированных хлоропластов и водорослей показало,

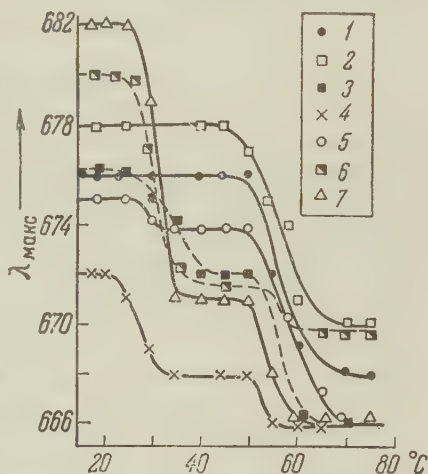


Рис. 1. Влияние температуры на положение красного максимума спектра листа люпина (1), суспензии хлоропластов люпина (2), хлореллы (3), сценедесмуса (4), эвглены (5), хлорококка (6), рафидономы (7)

что начало смещения красного максимума у первых двух объектов совпадает с началом денатурации белка и указывает на тесную связь хлорофилла и протеина. Несколько иной характер носят спектральные изменения суспензий водорослей, где небольшое смещение максимума наблюдается уже при 30—40°, а затем происходит перемещение максимума в коротковолновую часть при 55°, как у высших растений. Это может происходить вследствие особенностей среды, окружающей хлоропласты и структуры мономолекулярного слоя водорослей.

Поступило
7 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Н. Годнев, Р. Р. Ефремова, Инж. физ. журн., **1**, 1 (1958). ² Т. Н. Годнев, Н. К. Акулович, ДАН, **120**, № 6 (1958). ³ J. H. C. Smith, L. J. Durham, Ch. F. Wurster, Carnegie Inst. Wash., Year Book, **56** (1956—1957). ⁴ S. Takashima, Nature, **169**, 182 (1952). ⁵ А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, **95**, № 3 (1954). ⁶ E. Rabinowitch, E. E. Jacobs et al., Zs. f. Phys., **133**, 261 (1952). ⁷ H. J. Trurnit, G. Colmano, Biochem. et Biophys. Acta, **31**, 2 (1959). ⁸ A. J. Hodge, Ph. D. J. D. McLean et al., Biophys. and Biochem. Cytology, **1**, 6 (1955). ⁹ D. Wettstein, Exp. Cell. Res., **12**, 427 (1957). ¹⁰ M. Calvin, Rev. Mod. Phys., **31**, 1 (1959).

Член-корреспондент АН СССР С. Е. СЕВЕРИН, В. П. СКУЛАЧЕВ, С. П. МАСЛОВ,
И. И. БЕНЕДИКТОВ и В. Г. ШЕСТАКОВ

ТЕРМОРЕГУЛЯТОРНОЕ РАЗОБЩЕНИЕ ДЫХАНИЯ И ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ

Исследование процесса окислительного фосфорилирования *in vitro* на изолированных митохондриях привело к открытию двух путей окисления дыхательной цепи: фосфорилирующего и идущего независимо от фосфорилирования (¹⁻⁶). Была показана возможность обратимой регуляции (переключения) путей окисления на митохондриях (⁷⁻⁹) и продемонстрирована активация нефосфорилирующего окисления при некоторых патологических состояниях, в частности при тиреотоксикозе (^{2, 10-13}). Однако оставалась неясной функциональная роль окислительного пути, не связанного с образованием богатых энергией фосфатов. Можно было предполагать участие нефосфорилирующего окисления в качестве механизма рассеяния энергии в выработке животной теплоты и ее регуляции (^{6, 14, 15}).

Панагос, Масоро и Байер (¹⁶) и одновременно Смит и Фэрхерст (¹⁷) обнаружили активацию нефосфорилирующего окисления в митохондриях печени крыс, акклиматизированных к холоду. При этом заметное изменение коэффициента Р/О, отражающего соотношение фосфорилирующего и нефосфорилирующего окисления, появлялось лишь после длительного выдерживания на холоду (через несколько недель). Такое обстоятельство затрудняло решение вопроса, является ли переключение окисления на нефосфорилирующий путь специальным терморегуляторным механизмом или это побочное изменение, наступающее в результате общей перестройки обмена.

В настоящей работе исследовался окислительный механизм поддержания постоянной температуры тела теплокровного животного (голубя) при кратковременном воздействии холода на организм. По методике, описанной ранее (⁹), измерялось окислительное фосфорилирование на митохондриях грудной мышцы и печени*. Интенсивность окисления *in vivo* учитывалась по потреблению кислорода животным (методику см. (¹⁸)).

Подопытные голуби выдерживались в холодильнике при -15° в течение 10—180 мин. Для достижения более сильного воздействия холода на организм голуби остригались. Такие условия охлаждения уже через 10—20 мин. вызывали прогрессирующую гипотермию тела. Необходимым требованием для возникновения гипотермии было длительное содержание голубя перед опытом в тепле («летние» голуби, содержавшиеся с наступлением холодов в утепленном помещении при температуре около 15°). Голуби, взятые зимой из неутепленного вольера, могли без оперения в течение многих часов поддержания температуры тела около 40° . У голубей, содержавшихся в тепле, могла быть искусственно выработана способность к поддержанию температуры тела на холоду. Это достигалось тем, что остриженный голубь охлаждался до температуры тела $30-35^{\circ}$, после чего охлаждение прекращалось. Если этот голубь через 1—2 дня вновь помещался в холодильник, то оказывалось, что он способен поддерживать температуру тела около 40° в течение многих часов. Типичный опыт представлен на рис. 1.

* Опыты на митохондриях печени были поставлены при участии Л. Л. Киселева.

Исследование повторно охлаждавшихся голубей, поддерживавших температуру тела, близкую к нормальной, показало резкую стимуляцию потребления кислорода при охлаждении; оно составило на холоду 2940 ± 135 мл O_2 на 1 кг веса голубя (среднее из 12 опытов), против 1360 ± 35 мл O_2 в тепле (среднее из 36 опытов). Измерение отношения Р/О на митохондрии повторно охлаждавшихся голубей дало результаты, представленные в табл. 1 (в скобках указано число опытов). Первое охлаждение (в течение 15—25 мин

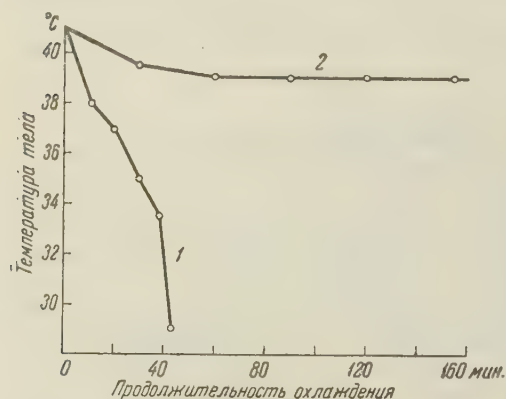


Рис. 1. Температура тела охлаждавшегося голубя при первом (1) и при повторном (2) охлаждении

кратном избытке к максимальной скорости фосфорилирования; субстрат окисления (янтарная кислота) (рН 7,4) $40 \mu M$.

Из табл. 1 видно, что на печени не удается наблюдать изменение отношения Р/О после кратковременного охлаждения; это соответствует данным других авторов (^{16, 17}). В то же время, на мышце происходит переключение окисления на нефосфорилирующий путь: коэффициент фосфорилирования снижается в 5,7 раза. Такое резкое уменьшение эстерификации неорганического фосфата не может объясняться активацией каких-либо АТФазных механизмов митохондрий, поскольку измерения окислительного фосфорилирования велись в присутствии избытка гексокиназы и глюкозы; известно, что эта акцепторная система успешно конкурирует с ферментами, гидролизующими АТФ. АТФ, добавленный к митохондриям охлажденных животных, увеличивал скорость эстерификации неорганического фосфата, частично восстанавливая сопряжение, то время как при активации АТФазы или ферментов, гидролизующих богатые энергией предшественники АТФ, можно было ожидать дефосфорилирования добавленного АТФ.

Разобщение после повторного охлаждения можно было найти при различных вариациях инкубационной смеси и среды выделения митохондрий в частности при выделении митохондрий в растворе, содержащем помимо KCl , $tris$ -буфера и $MgCl_2$, также АТФ и версен. Результаты этих опытов будут описаны в отдельном сообщении.

Как видно из рис. 2, повторное охлаждение голубей вызывает резкое уменьшение скорости фосфорилирования, так что в отдельных опытах наблюдается полное разобщение окисления от фосфорилирования.

В табл. 2 (условия выделения и инкубации митохондрий те же, что в табл. 1) эти результаты сопоставлены с данными, полученными при ис-

вызывало гипотермию, а при повторном охлаждении, производившемся через 2 дня после первого охлаждения и длившемся 2,5 часа температура тела сохранялась около 40° . Для выделения митохондрий применялись среды: в случае печени — раствор $0,25 M$ сахарозы и в случае мышцы — раствор, содержащий $0,1 M KCl$, $0,001 M MgCl_2$ и $0,05 M tris$ - (оксиметил)аминометан (рН 7,4). Условия инкубации митохондрий: температура 26° ; газовая фаза — воздух; время инкубации 30—40 мин.; инкубационная смесь 2 мл: фосфат калия (рН 7,4) $40 \mu M$; KCl $200 \mu M$; $MgCl_2$ $10 \mu M$; АМФ (рН 7,4) $3 \mu M$; глюкоза $150 \mu M$; гексокиназа в 3

Таблица 1

Р/О контрольных голубей (без охлаждения) и повторно охлаждавшихся голубей (после охлаждения)

Ткань	Без охлаждения	После охлаждения
Печень	$1,40 \pm 0,11$ (10)	$1,40 \pm 0,08$ (9)
Мышцы	$0,85 \pm 0,10$ (13)	$0,15 \pm 0,05$ (8)

Таблица 2

Роль «тренированности к холоду» в мобилизации средств химической терморегуляции при охлаждении

Охлаждение голубя	Т-ра тела, °С	Р/О		Потребление кислорода, мл O_2 /кг·час
		янтарн. к-та	пиров. + яблочн. к-ты	
Неохлаждавшийся	41,5	1,05	2,08	1220
При первом охлаждении	34,0	0,88	1,55	2390
При повторном охлаждении	39,8	0,03	0,30	2510

предовании окислительного фосфорилирования впервые охлаждавшихся голубей, терявших температуру тела при охлаждении.

Как следует из табл. 2, у тренированного к холоду, повторно охлаждавшегося, голубя, поддерживающего близкую к нормальной температуру тела при охлаждении, произошло почти полное разобщение окисления от фосфорилирования.

Голубь, охлаждавшийся впервые, сохраняет значительное сопряжение окисления с фосфорилированием, теряя при этом температуру тела. У таких голубей прогрессирующая гипотермия приводит к гибели через 20—30 мин. нахождения в холодильнике. Тренированные голуби выживают в этих условиях в течение нескольких часов.

Таким образом, оказывается, что при резком охлаждении организма развитие патологического состояния (гипотермии) происходит в условиях прочного сопряжения окисления и фосфорилирования, а выживание сопровождается переключением дыхания на нефосфорилирующий путь. Другим изменением, наступающим при охлаждении, является повышенное потребление кислорода животным. В отличие от разобщения, типичного лишь для повторно охлаждавшихся голубей, стимуляцию дыхания на холоду можно было наблюдать и у впервые охлаждавшихся голубей в течение первых 20—30 мин. выдерживания в холодильнике. Более длительное охлаждение, которое вело к падению температуры тела ниже 32—33°, всегда сопровождалось понижением потребления кислорода голубем. При состоянии глубокой гипотермии у некоторых экземпляров наблюдалось разобщение дыхания и фосфорилирования. Однако при сниженной скорости дыхания его разобщение от фосфорилирования уже не могло поднять температуру тела. Подобные факты можно объяснить тем, что стимулированное

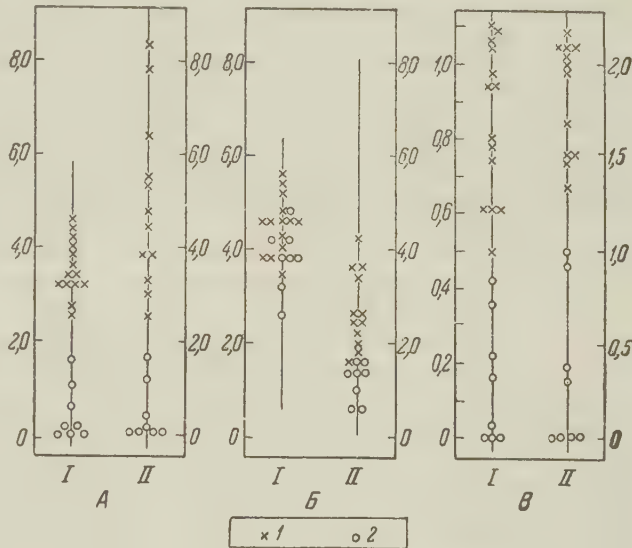


Рис. 2. Влияние охлаждения на соотношение скоростей фосфорилирования и окисления в митохондриях грудной мышцы голубя: А — эстерифицированного фосфата, Б — поглощенного кислорода (в μ молях на 1 мг белка митохондрий в час), В — Р/О. I — контрольные (неохлаждавшиеся) голуби, 2 — повторно охлаждавшиеся голуби. Субстраты окисления: I — янтарная кислота (40 μ М в пробе); II — пировиноградная и яблочная кислоты (40 и 4 μ М, соответственно). Постановка опыта дана в тексте

переключением дыхания на нефосфорилирующий путь. Другим изменением, наступающим при охлаждении, является повышенное потребление кислорода животным. В отличие от разобщения, типичного лишь для повторно охлаждавшихся голубей, стимуляцию дыхания на холоду можно было наблюдать и у впервые охлаждавшихся голубей в течение первых 20—30 мин. выдерживания в холодильнике. Более длительное охлаждение, которое вело к падению температуры тела ниже 32—33°, всегда сопровождалось понижением потребления кислорода голубем. При состоянии глубокой гипотермии у некоторых экземпляров наблюдалось разобщение дыхания и фосфорилирования. Однако при сниженной скорости дыхания его разобщение от фосфорилирования уже не могло поднять температуру тела. Подобные факты можно объяснить тем, что стимулированное

дыхание, т. е. повышенное сжигание веществ в организме при охлаждении, ведет к увеличению теплопродукции, а переключение окисления на нефосфорилирующий путь максимально упрощает функцию дыхания в поддержании постоянной температуры тела, поскольку энергия окисляемых веществ непосредственно превращается в тепло, минуя механизмы образования и использования АТФ. Таким образом, разобщение дыхания и фосфорилирования, наряду с увеличением потребления O_2 является механизмом срочной мобилизации тепла.

Быстрота, с которой в мышцах наступает разобщение при охлаждении, указывает на присутствие в мышечной ткани совершенного механизма терморегуляторного переключения путей окисления. Характерно, что «естественное», регуляторное, разобщение отличается от патологического уменьшения Р/О при тиреотоксикозе. Требуется введение больших доз тиреоидного гормона в течение недель для получения некоторого разобщения окисления и фосфорилирования, причем это разобщение, в противоположность терморегуляторному, затрагивает печень, а не скелетные мышцы животного.

Терморегуляторная функция нефосфорилирующего окисления, его быстрая и мощная активация при кратковременном охлаждении животного служит указанием на то, что эта форма окислительных реакций занимает существенное место в обмене веществ. Соотношение фосфорилирующего и нефосфорилирующего окисления определяется, вероятно, взаимодействием двух противоположных систем: сопрягающей и разобщающей. Дальнейшее исследование должно определить, каким образом регуляция фосфорилирующего и нефосфорилирующего окисления обеспечивает выполнение всей совокупности функций окислительных реакций в энергетическом и пластическом обмене.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. L. Lehninger, Harvey Lectures, 49, 176 (1955). ² C. Martius, Proc. 3 intern. congr. biochem., Brussels, 1955, N. Y., AP, 1956, p. 1. ³ L. Ernster, O. Lindberg, Physiol. Rev., 20, 13 (1958). ⁴ В. П. Скулачев, Усп. совр. биол., 4, 241 (1958). ⁵ С. Е. Северин, В сборн. Фосфорилирование и функция, Л., 1960 (в печати). ⁶ В. П. Скулачев, там же. ⁷ L. Ernster, H. Löw, Exp. Cell. Res. Suppl. 3, 133 (1955). ⁸ С. Е. Северин, В. П. Скулачев, Л. Л. Киселев, ДАН, 128, 628 (1959). ⁹ В. П. Скулачев, Л. Л. Киселев, Биохимия, 25, 1, 9 (1960). ¹⁰ H. A. Lardy, G. F. Maley, Recent progress in hormone research, 10, 125 (1954). ¹¹ A. L. Lehninger, in Enzymes: Units of biological structure and function, N. Y., AP, 1956, p. 217. ¹² С. Е. Северин, Биохимия, 22, 259 (1957). ¹³ F. Lipman, in Enzymes: Units biological structure and function, N. Y., AP, 1956, p. 444, 501. ¹⁴ V. R. Potter, Federat. Proc., 17, 1060 (1958). ¹⁵ С. А. Нейфах, В сборн. 9 съезд Всесоюз. общ. физиол., биохим. и фармакологов, 3, 1959, стр. 193. ¹⁶ S. Pargos, R. E. Beyer, E. J. Masoro, Biochem. et biophys. Acta, 29, 204 (1958). ¹⁷ R. E. Smith, A. S. Fairherst, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 44, 705 (1958). ¹⁸ Н. И. Калабухов, Методика экспериментальных исследований по экологии наземных позвоночных, М., 1951, стр. 76.

* Исследование тиреотоксикозного разобщения было проведено в нашей лаборатории Ян Фу-юй.

Член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ, К. Е. КРУГЛЯКОВА,
Н. А. ЗАХАРОВА и И. И. САПЕЖИНСКИЙ

ТОРМОЖЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИНГИБИТОРАМИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Среди различных биохимических сдвигов, вызываемых в клеточном метаболизме действием ионизирующих излучений, важное значение имеют изменения обмена и свойств нуклеиновых кислот.

Много исследований посвящено изучению явления деполимеризации дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), инициированной воздействием проникающей радиации ⁽¹⁾. Процесс деполимеризации осуществляется длительное время после прекращения облучения ⁽²⁾. Это обстоятельство делает изучение реакции деполимеризации ДНК особенно интересным вследствие внешних аналогий с характером развития лучевого поражения.

Последствие объясняется образованием перекисных производных ДНК, которые затем медленно разрушаются, вызывая изменение ее структуры ⁽³⁾. Об участии в этом процессе соединений перекисного характера свидетельствует сильная зависимость деполимеризации от наличия в системе молекулярного кислорода ⁽⁴⁾ и прямое обнаружение перекисей химическими методами. Высказывается также мнение, что деполимеризация связана с медленным гидролизом углеводфосфатной связи, которая становится лабильной под влиянием возникающих в процессе облучения радикалов ОН.

Весьма вероятно, что роль лабильных промежуточных производных ДНК сводится к зарождению свободных радикалов в результате разрыва ослабленных связей, а процесс деполимеризации в целом является свободнорадикальной реакцией.

Несомненно, что имеются существенные отличия в процессах деполимеризации ДНК в модельных водных растворах и в тканях радиочувствительных органов. В первом случае для инициирования процесса требуются десятки тысяч, а во втором достаточно сотен рентгенов. Однако в обоих случаях возможно протекание процесса по свободнорадикальному механизму. В случае реальных биологических систем (ткани) совокупность радикальных реакций значительно усложнена участием в процессе свободнорадикальных форм ферментов.

Ряд исследований был направлен на изыскание способов подавления или торможения процесса деполимеризации ДНК. В виду очевидного значения этих исследований для создания рациональных принципов подбора химических средств профилактики и терапии лучевого поражения было изучено влияние на процесс деполимеризации широко известных защитных препаратов (цистеамин, цистинамин, тиомочевина, глутатион и др. ⁽⁶⁻⁸⁾). Во всех случаях было установлено тормозящее действие препаратов при введении их до облучения, а в случае глутатиона — также и после облучения.

Исходя из представления о свободнорадикальном механизме реакции деполимеризации ДНК, мы считали целесообразным проверить эффективность действия на этот процесс добавок ингибиторов радикальных реакций. В предыдущих исследованиях эти ингибиторы были использованы нами для тор-

можения роста злокачественных опухолей путем уменьшения количества свободных радикалов в раковых клетках⁽⁹⁾. В наших экспериментах использовался пропилгаллат (нормальный пропиловый эфир галловой кислоты) — один из наиболее сильных ингибиторов, способных тормозить свободнорадикальные процессы при введении не только в исходную, но также и в реагирующую систему. Исходя из этого, мы предполагали получить

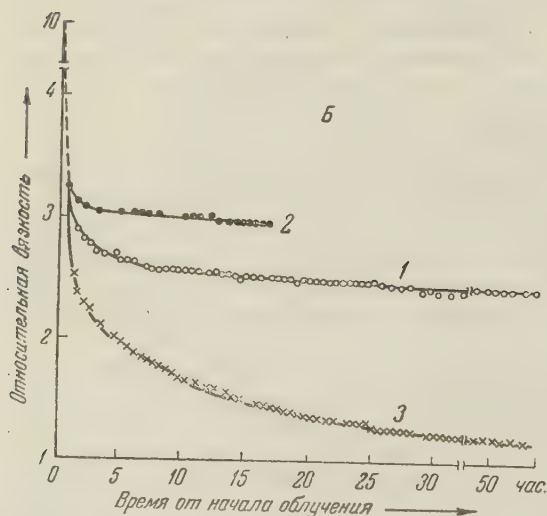
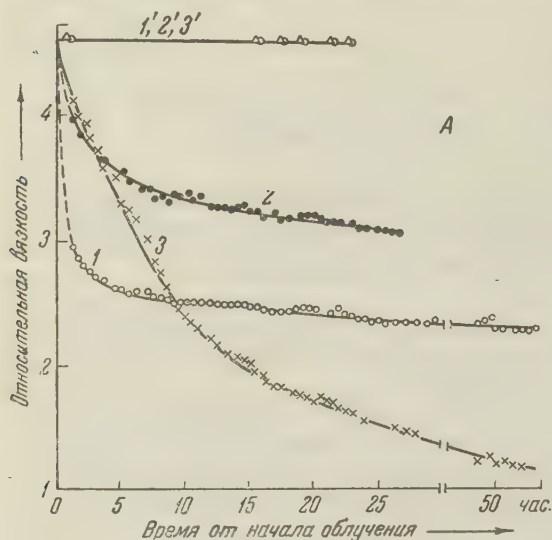


Рис. 1. Изменение относительной вязкости растворов ДНК в 0,2 М NaCl после облучения рентгеновскими лучами при добавках ингибиторов до облучения (А) и после облучения (Б). 1 — облучение без ингибитора, 2 — облучение с добавкой пропилгаллата, 3 — облучение с добавкой хлоргидрата цистеина. 1', 2', 3' — относятся к соответствующим облученным растворам

действие цистеина практически совпадает с действием пропилгаллата. Однако на более поздних стадиях процесс деполимеризации в присутствии цистеина протекает глубже, чем в опытах без защитных веществ.

Особый интерес представляют опыты по изучению действия пропилгаллата и цистеина при введении их после облучения (рис. 1Б). Они показали, что добавки пропилгаллата по-прежнему уменьшают глубину депол-

эффекты торможения процесса деполимеризации ДНК (в системах, содержащих растворенный кислород) при введении добавок пропилгаллата до и после облучения. Опыт подтвердил эти предположения. Для исследований использовалась ДНК, выделенная из тимуса телят (10) с молекулярными весами $2 \div 3 \cdot 10^6$ и коэффициентами атомной экстинкции на 1 г-ат фосфора $\epsilon_p = 6100 \div 6500$. Концентрация растворов ДНК определялась спектрофотометрически (11).

Облучение растворов ДНК с рН 4,0 в 0,2 М NaCl проводилось на установке РУМ-3 (напряжение 180 кв, ток 15 ма) в стандартных пробирках без фильтра (объем проб 4 мл). Мощность дозы была 3000 г/мин, общая доза 60 000 г. Разрушение ДНК фиксировалось по изменению относительной вязкости в течение длительного времени после облучения. Измерение вязкости проводилось в вискозиметрах типа Оствальда. Как видно из рис. 1 А, на котором показан эффект тормозящего действия пропилгаллата при его введении до облучения, добавление к 2 мл 0,085% ДНК 2 мл 0,68% ингибитора значительно уменьшает глубину деполимеризации. На том же рисунке показано тормозящее действие добавки хлоргидрата цистеина в количестве 0,04 мл 10% раствора (с 1,96 мл 0,2 М NaCl). В течение первых 5 час после облучения тормозящее

меризации, добавки же цистеамина в сильной степени стимулируют деполимеризацию ДНК.

Представляет интерес дальнейшее изучение механизма действия ингибиторов свободнорадикальных реакций на процесс деполимеризации ДНК. Особенно существенно установление способности таких ингибиторов тормозить деполимеризацию при введении их после облучения.

Тот факт, что типичный ингибитор радикальных процессов (пропилгаллат) оказывает явно выраженное тормозящее действие на процесс деполимеризации ДНК, говорит в пользу предположения о свободнорадикальном механизме этой реакции.

Авторы выражают благодарность И. С. Пастуховой и Н. В. Николаевой за помощь в работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
8 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Кузин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 273 (1957). ² В. Т aylor, J. P. Greenstein, A. Hollander, Arch. Biochem., 16, 19 (1948). ³ M. Daniels, G. Scholes et al., J. Chem. Soc., 1957, 226. ⁴ J. A. V. Butler, B. E. Conway, J. Chem. Soc., 1950, 341. ⁵ M. Daniels, G. Scholes, J. Weiss, Experientia, 11, 219 (1955). ⁶ R. N. Feinstein, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 76, 646 (1951). ⁷ R. A. Cox, W. G. Overend et al., Proc. Roy. Soc., B—149, № 937 (1958). ⁸ M. Egera, Bull. Soc. Chim. biol., 33, 555 (1951). ⁹ Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина, ДАН, 121, 141 (1958). ¹⁰ H. Schwander, R. Signer, Helv. chim. Acta, 33, fasc. 6 (1950). ¹¹ А. С. Спирин, Биохимия, 23, 657 (1958).

В. А. ГУБАРЕВА

**ОПЫТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОВЛИЯНИЯ
ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ ПУТЕМ ВОЗДЕЙСТВИЙ ВЫДЕЛЕНИЙ
КОРНЕЙ И ЛИСТЬЕВ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 8 I 1960)

Вопрос о влиянии высших растений друг на друга является еще сравнительно мало изученным. Небольшие сведения по этому вопросу можно получить в работах (1-5). В работе В. Н. Сукачева (4) отмечается преобладающая роль во взаимоотношениях растений корневых систем по сравнению с надземными частями.

В декабре 1958 г. в Теллермановском опытном лесничестве Лаборатории лесоведения АН СССР были начаты опыты по выявлению влияния высших растений друг на друга. Желуди для посева были собраны в октябре этого же года под одним дубом. 30 X они были запескованы. Ящик с желудями до 7 XII находился при комнатной температуре. 7 XII 12 сосудов из оцинкованного железа 45 см в диаметре и 45 см высотой были заполнены промытым и прокаленным песком; затем песок был обильно смочен дистиллированной водой. В каждый сосуд высадили по 15 желудей. Через 2 дня после посева песок в сосудах начали поливать вытяжками из измельченных корней и сухих листьев. Вытяжки готовились за 3 дня до полива из расчета по 560 г корней и листьев на сосуд в течение года.

Полив вытяжками производился в следующем порядке:

№ сосуда	Состав жидкости для полива
1	Вытяжки из листьев дуба
2	Вытяжки из листьев клена
3	Вытяжки из листьев ясеня
4	Вытяжки из смеси листьев дуба и ясеня
5	Вытяжки из смеси листьев дуба, клена, ясеня, липы
6	Дистиллированная вода с внесением удобрений
7	Вытяжки из корней дуба
8	Вытяжки из корней клена
9	Вытяжки из корней ясеня
10	Вытяжки из смеси корней дуба и ясеня
11	Вытяжки из смеси корней дуба, клена, ясеня, липы, лещины
12	Дистиллированная вода (без удобрений)

Во все сосуды (кроме № 12) в течение года 4 раза вносили смесь минеральных удобрений: 3,4 г сульфата аммония; 5 г суперфосфата; 1,2 г хлористого калия — за один раз на сосуд.

Сравнение всхожести желудей проводилось с сосудом № 10, поливаемым вытяжками из смеси корней дуба и ясеня, где первый всход появился 31 XII 1958 г.

Результаты влияния вытяжек из корней и листьев различных древесных пород на всхожесть дуба приводятся в табл. 1.

В сосудах, поливаемых дистиллированной водой, начало и конец появления всходов почти совпадают. Не отличается и энергия прорастания желудей в этих сосудах.

Появление всходов в других сосудах, поливаемых вытяжками из корней и листьев различных древесных пород, происходит по-разному.

Таблица 1

Всхожесть желудей в сосудах с песком — число дней после появления I всхода
(сосуд № 10—31 XII)

№ п/п	Откуда взята вытяжка для поливки	Номера всходов по времени появления														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Листья дуба	25	31	39	44	53	53	57	58	60	61	67	69	84	138	—
17	Корни дуба	7	18	28	41	49	53	60	60	61	62	88	95	96	144	—
22	Листья клена остролистного	32	41	55	58	60	67	67	72	75	79	81	82	89	95	123
28	Корни клена остролистного	1	4	9	18	22	23	25	32	37	47	61	69	72	—	—
33	Листья ясеня обыкновенного	19	25	31	50	54	55	60	64	67	82	84	86	87	96	99
39	Корни ясеня обыкновенного	3	21	22	23	31	42	49	51	53	55	56	64	71	81	—
45	Листья дуба, клена, ясеня, липы	9	18	25	36	41	51	56	57	63	68	69	79	94	97	200
1	Корни дуба, клена, ясеня, ли- пы, лещины	1	3	28	42	56	56	56	64	69	72	74	75	85	86	170
4	Листья дуба и ясеня	26	42	58	58	60	60	75	69	69	70	79	89	92	98	—
0	Корни дуба и ясеня	0	9	9	22	28	37	41	46	49	55	57	58	62	63	69
6	Дистиллированная вода + удо- брения	8	18	18	32	34	41	60	60	64	64	67	71	79	97	144
12	Дистиллированная вода	9	21	28	28	28	32	37	42	50	51	60	78	84	123	139

Во всех случаях более быстрое появление всходов в сосудах обнаружено при поливе вытяжками из корней древесных пород. Однако эффективность действия вытяжек из корней различных древесных пород неодинакова. Быстрее начинается и скорее всего заканчивается всхожесть желудей при поливе сосудов вытяжками из смеси корней дуба и ясеня обыкновенного; затем — корней одного клена остролистного и одного ясеня обыкновенного.

Прорастание желудей дуба закончилось в сосудах, поливаемых вытяжками из смеси корней дуба и ясеня, через 69 дней, клена остролистного через 72 дня и ясеня через 81 день, после появления первого всхода в сосуде, поливаемом вытяжками из смеси корней дуба и ясеня, взятых в равном по весу соотношении.

Появление всходов в отмеченных сосудах протекало быстрее, чем в сосудах, поливаемых дистиллированной водой. Это дает основание признать, что вытяжки из смеси корней дуба и ясеня, а также вытяжки только из корней клена и отдельно из корней ясеня обыкновенного стимулируют всхожесть желудей. В то же время вытяжки из корней дуба, а также из смеси корней дуба, клена, ясеня, липы и лещины подавляют всхожесть желудей дуба.

В течение первых 30 дней после появления всхода в сосуде № 10 вытяжки из смеси листьев различных пород влияли на всхожесть и энергию прорастания желудей так же, как вытяжки из смеси корней этих же пород. Зато в последующие 40 дней лучшее влияние оказывали все же вытяжки из корней. То же надо сказать и относительно вытяжек из корней и листьев дуба. В течение первых 6 дней вытяжки из корней дуба ускоряли прорастание желудей (против прорастания желудей в сосудах, поливаемых вытяжками из листьев), а затем, по мере накопления в сосуде корневых выделений, всхожесть в них сравнивалась с тем, что имело место в сосудах с вытяжками из листьев.

Вытяжки из листьев древесных пород в основном оказывают замедляющее действие на всхожесть желудей. Особенно сильно задерживают ее вытяжки из листьев ясеня обыкновенного; несколько слабее вытяжки из смеси листьев дуба, клена, ясеня и липы, а также из листьев одного ясеня. Менее всего задерживают всхожесть вытяжки из листьев дуба. Однако и они дают худшие результаты, чем любые вытяжки из корней взятых нами древесных пород.

Общая всхожесть желудей при поливах вытяжками из корней древесных пород несколько ниже, чем при поливах вытяжками из листьев. Вытяжки из корней дуба и ясеня обеспечили всхожесть желудей на 93,3%, из корней ясеня — на 86,6%. Зато вытяжки из смеси корней дуба и ясеня, а также из смеси корней дуба, ясеня, клена, липы и лещины дали всхожесть 100%.

Всходы, поливаемые вытяжками из корней, сохранились в течение вегетационного периода полностью.

Всхожесть желудей при поливе вытяжками отдельно из листьев клена и отдельно из ясеня, а также из смеси листьев всех выбранных нами пород равняется 100 %, а при поливе вытяжками отдельно из листьев дуба, а также вытяжками из смеси листьев дуба и ясеня равна 93,3 %. В процессе роста всходов наблюдался отпад их при поливе вытяжками из листьев клена (6,6 %) и вытяжками из смеси листьев (13,3 %). С учетом гибели всходов общее количество их при поливе вытяжками из корней и листьев одинаково.

Учет I прироста дубков позволяет сделать вывод, что ни одна вытяжка резкого влияния на величину его всходов не оказала.

Вытяжки из корней дуба и ясеня отдельно и смеси дуба, ясеня, клена и липы сокращают продолжительность роста побега, а вытяжки из корней клена, а также из смеси корней дуба и ясеня — удлиняют.

Вытяжки из листьев клена, а также из смеси дуба и ясеня сокращают продолжительность роста первого побега, а вытяжки из листьев дуба и ясеня отдельно и смеси дуба, ясеня, клена и липы удлиняют срок роста.

Влияние вытяжки на II—IV приросты хорошо видно из табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Влияние вытяжек на II—IV приросты дубков

№№ сосуда	Откуда взята вытяжка для поливки	Прирост дубков			Величина приростов (см)		
		II	III	IV	II	III	IV
1	Листья дуба	35,7	21,4	7,1	0,57	0,76	0,17
7	Корни дуба	21,4	—	—	0,57	—	—
2	Листья клена	14,2	7,1	—	0,9	0,17	—
8	Корни клена	33,3	33,3	8,3	0,96	0,87	0,1
3	Листья ясеня	20	—	—	0,23	—	—
4	Корни ясеня	7,1	—	—	десят. до- ли мм	—	—
5	Листья дуба, клена, ясеня, липы	23	7,7	7,7	0,67	десят. до- ли мм	0,72
11	Корни дуба, клена, ясеня, липы, лещины	40	26,6	—	0,7	0,4	—
4	Листья дуба и ясеня	—	—	—	—	—	—
5	Корни дуба и ясеня	53,3	20	—	1,7	0,38	—
6	Дистиллированная вода + + удобрения	14,3	7,1	—	0,9	0,07	—
12	Дистиллированная вода	20	6,6	—	0,9	0,1	—

Учет опада листьев у дубков, проведенный 12 X 1959 г., показал, что корневые вытяжки вызывают во всех случаях более сильный листопад, чем листовые. Среди корневых вытяжек особенно усиливают листопад вытяжки из корней ясеня, из корней дуба и смеси корней дуба, клена, ясеня, липы, лещины.

Причины различного влияния на рост дуба в высоту вытяжек из корней или листьев отдельной древесной породы по сравнению с вытяжками из смеси листьев или корней разных древесных пород в настоящее время специально выясняются.

Проведя анализ влияния различных вытяжек на всхожесть, рост и развитие дубков, нельзя сделать вывод, что одни вытяжки оказывают только отрицательное влияние, а другие — только положительное. В различные периоды жизни дубков в наших опытах одна и та же вытяжка оказывает то отрицательное, то положительное влияние на растения.

Лаборатория лесоведения
Академии наук СССР

Поступило
7 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Г р ю м м е р, Взаимное влияние высших растений—аллелопатия, 1957. ² M o l i s c h, Der Einfluß einer Pflanze auf die andere—Allelopatie, 1937. ³ В. Д. О г и е в с к и й, Агробиология, № 6 (1949). ⁴ В. Н. С у к а ч е в, Бот. журн., № 6, 38 (1953). ⁵ С. И. Ч е р н о б р и в е н к о, Биологическая роль растительных выделений и межвидовые взаимоотношения в смешанных посевах, 1956.

ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. И. СУДНИЦЫН и Ю. Л. ЦЕЛЬНИКЕР

**О СООТНОШЕНИИ ДАВЛЕНИЯ ПОЧВЕННОЙ ВЛАГИ И СОСУЩЕЙ
СИЛЫ ЛИСТЬЕВ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 8 I 1960)

Известно, что поступление влаги в растение зависит не только от свойств самого растения, но и от состояния почвенной влаги. В связи с этим выделены категории влаги по степени ее доступности для растений (^{2, 6}). Однако до сих пор очень мало исследованы термодинамические условия поступления влаги из почвы в растения в природных условиях. Данные по этим вопросам, приводимые в литературе по водному режиму растений и почвы (^{4, 5, 12}) носят по преимуществу отрывочный характер.

Согласно основным принципам термодинамики, передвижение воды в любой системе происходит в направлении возрастания водоудерживающих сил (в случае системы почва — растение это сила давления почвенной влаги и сосущая сила растения *), а интенсивность этого передвижения прямо пропорциональна величине градиента этих сил и коэффициента влагопроводности системы. В общем виде эта зависимость выражается уравнением

$$v = -k \cdot I, \quad (1)$$

где v — скорость тока влаги, k — коэффициент влагопроводности системы и I — градиент водоудерживающих сил. Измерение этих величин дало бы возможность наиболее полно охарактеризовать процесс поступления влаги в растение из разных горизонтов почвы в конкретных природных условиях. В самом деле, результаты вегетационных опытов по определению доступности почвенной влаги нельзя полностью переносить в природные условия, так как доступность влаги сильно зависит от состояния растения и условий его выращивания (^{7, 9}). Определение же потребления влаги из различных слоев почвы в природных условиях невозможно провести достаточно точно вследствие передвижения влаги в почвенном профиле и ее испарения с поверхности почвы.

В настоящей работе излагаются результаты сопряженных исследований сосущей силы листьев древесных пород и давления почвенной влаги течение вегетационных периодов 1952—1956 гг., которые позволяют судить о градиенте водоудерживающих сил в системе почва—растение **. Исследования проводились на б. Деркульской лесной опытной станции Института леса АН СССР, расположенной в Беловодском районе Луганской области, в сомкнутом смешанном дубово-ясеневом искусственном насажде-

* Оба термина выражают одну и ту же физическую величину — силу, с которой вла-
удерживается в системе, но разными способами, в результате чего данные, выражае нные
различных единицах, равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку (так,
пример, сосущая сила в 20 атм соответствует давлению в —20 атм.). За нулевой уровень
обоих случаях принимается давление, существующее на свободной поверхности жидко-
и. Ниже мы будем иметь дело лишь с абсолютной величиной указанных сил.

** К сожалению, мы не имели возможности проводить регулярные определения сосу-
ей силы (S) корней, что позволило бы, учитывая градиент S в самом растении, точнее выяс-
ть термодинамические условия поступления влаги в растения. Однако эпизодические
ные Згуровской (³) отчасти восполняют этот пробел.

нии, созданном в 1936—1937 гг. и произрастающем на обыкновенном среднесуглинистом черноземе. Методика исследований и подробная характеристика объектов описана в работах (^{8, 10, 11}).

Было показано, что сосущая сила (S) листьев всех исследованных пород, несмотря на значительное варьирование метеорологических условий в различные годы, находилась в тесной зависимости от запаса влаги в 2-метровой голце почвы (корреляционное отношение зависимости $\eta = 0,8 \div 0,9$) (рис. 1). Было выяснено, что сосущая сила листьев сравнительно мало изменяется при запасах влаги в пределах 600—440 мм. Отмечается лишь суточная динамика (от 2 атм. утром до 10 атм. днем). При дальнейшем иссушении почвы сосущая сила резко возрастает, достигая 40—60 атм., причем суточная ди-

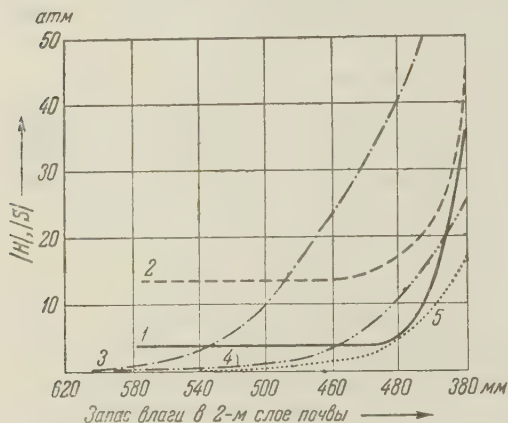


Рис. 1. Зависимость сосущей силы листьев $|S|$ и давления почвенной влаги $|H|$ от запаса влаги в слое 0—200 см. 1 — $|S|$ на восходе солнца, 2 — $|S|$ в 14 час., 3 — $|H|$ в слое 0—10 см, 4 — среднее $|H|$ в слое 10—50 см, 5 — среднее $|H|$ в слое 50—200 см

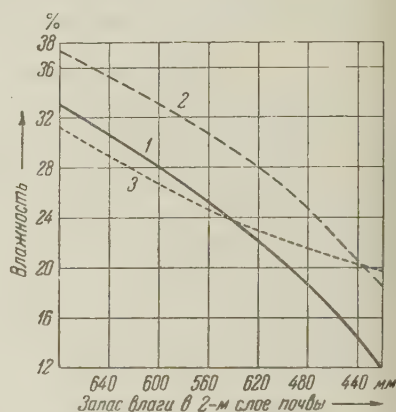


Рис. 2. Зависимость влажности различных слоев почвы от запаса влаги в слое 0—200 см. 1 — в слое 0—10 см, 2 — в слое 50—200 см, 3 — в слое 10—50 см

намика становится менее выраженной. Все исследованные породы (дуб, ясень обыкновенный, ясень пушистый) вели себя аналогичным образом, различаясь лишь по величине S при высоком влагосодержании почвы (суточный максимум для дуба 13 атм., ясеня обыкновенного 11 атм. и ясеня пушистого 13 атм.).

Зависимость между давлением почвенной влаги (H) и содержанием влаги в 2-метровом слое почвы также была довольно тесной ($\eta = 0,82$ для слоя 0—10, $0,87$ для слоя 10—50 и $0,95$ для слоя 50—200 см). При высоком влагосодержании почвы (600—540 мм в 2-метровом слое) $|H|$ возрастает очень медленно. В процессе иссушения почвы $|H|$ резко повышается — вначале в поверхностных слоях, а затем и в глубоких, где иссушение происходит медленнее (рис. 2). При высокой влажности почвы $|S|$ листьев, как утренняя, так и дневная значительно превышает $|H|$ почвы, что делает возможным поступление влаги в растение из всех слоев почвы. При дальнейшем иссушении, когда запас влаги в 2-метровом слое снижается до 540 мм, $|H|$ в слое 0—10 см приближается к значениям утренней, а затем и дневной $|S|$ листьев, что делает невозможным поступление влаги в растение из этого сильно иссушенного слоя. При запасе влаги 460—440 мм потребление влаги прекращается и из слоя 10—50 см. В слое 50—200 см, влажность которого падает более постепенно, $|H|$ во всем изученном диапазоне запасов влаги ниже $|S|$ листьев. Превышение $|H|$ над $|S|$ в верхних горизонтах почвы при малом содержании влаги в почве связано, вероятно, с интенсивным физическим испарением влаги в атмосферу. Однако отсасывания влаги почвой из корней, по-видимому, не происходит вследствие опробкования корней (³) (рис. 2).

Сопоставление возможности поглощения влаги из различных почвенных слоев с действительным расходом влаги, произведенное на основании данных о динамике запаса влаги в почве и интенсивности транспирации, показали их удовлетворительную сходимость ($\eta = 0,8-0,9$) (рис. 3). Интенсивность расхода влаги при высоком влагосодержании почвы сохраняется на устойчивом высоком уровне (около 0,25 мм в сутки из каждого 10-сантиметрового слоя). При более низком содержании влаги (480—450 мм), когда градиент между $|S|$ листьев и $|H|$ почвы в слое 0—50 см затухает, скорость расхода влаги из этого слоя резко падает. Некоторое запаздывание снижения расхода влаги по сравнению с исчезновением градиента можно объяснить продолжающимся физическим испарением, резко затухающим лишь тогда, когда значительно снижается

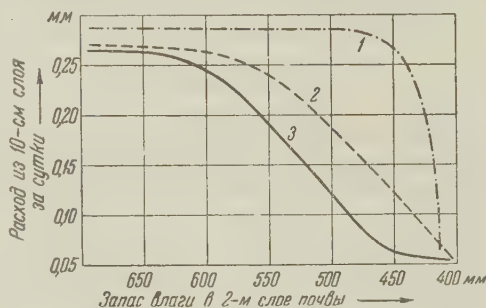


Рис. 3. Зависимость скорости расхода влаги из различных слоев почвы от запаса влаги в слое почвы 0—200 см. 1 — суммарный расход влаги из слоя 0—50 см, 2 — суммарный расход влаги из слоя 50—200 см, 3 — расход влаги на транспирацию

делают некоторые ориентировочные суждения. Так, характерно, что $|S|$ листьев в интервале высокого влагосодержания почвы (640—440 мм в 2-метровом слое), когда подвижность почвенной влаги высока⁽⁸⁾, испытывает значительные колебания в течение суток. Это явление при наличии подвижной почвенной влаги, очевидно, может возникнуть только вследствие низкой влагопроводности самого растения, ограничивающей подток влаги к листьям в дневные часы. Об этом же косвенно свидетельствует и существование большого градиента сосущих сил внутри растения (9—12 атм. в листьях и 3—4 атм. в корнях)⁽³⁾. При дальнейшем снижении влажности почвы $|S|$ листьев, как дневная, так и утренняя, нарастают быстрее, чем $|H|$ глубоких горизонтов почвы, что связано, по-видимому, с падением влагопроводности почвы, а также живых клеток корня и проводящих элементов древесины^(1, 13).

Таким образом, приведенные выше данные позволяют оценить с термодинамической точки зрения возможности поступления воды в древесные растения из различных горизонтов почвы при их изменяющейся влажности. Более детальные исследования сосущей силы листьев и корней, а также влагопроводности почвы и растений позволят полнее вскрыть закономерности водного питания растений в различных природных условиях.

Лаборатория лесоведения
Академии наук СССР

Поступило
7 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Алексеев, Водный режим растений и влияние на него засухи, Казань, 1948. ² С. И. Долгов, Исследования подвижности почвенной влаги и ее доступности для растений, М.—Л., 1948. ³ Л. Н. Згуровская, Тр. Инст. леса, 41 (1958). ⁴ Н. А. Максимов, Избранные сочинения, 2, 1952. ⁵ А. Крафтс, Х. Карриер, А. А. Роде. Почвенная влага, М., 1952. ⁶ Д. А. Сабинин, Физиологические основы питания растений, М., 1955. ⁷ И. И. Судницын, Почвоведение, № 11 (1958). ⁸ Д. В. Федоровский, Почвоведение, № 10 (1948). ⁹ Ю. Л. Целыникер, Почвоведение, № 5 (1957). ¹⁰ Ю. Л. Целыникер, Тр. Инст. леса, 41 (1958). ¹¹ Физические условия почвы и растения, Сборн., пер. Е. А. Яриловой, М., 1955. ¹² Р. Крамер, Plant and Soil Water Relationships, 1949.

А. С. ОКАНЕНКО, Д. М. ГРОДЗИНСКИЙ и В. П. БАТЮК

К ВОПРОСУ О ВЫДЕЛЕНИИ УГЛЕКИСЛОТЫ ЛИСТЬЯМИ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ НА СВЕТУ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 XII 1959)

Связь между фотосинтезом и дыханием в листьях растений, находящихся на свету, до настоящего времени изучена очень неполно. До того как стало возможным использование метода меченых атомов, обычными приемами определения фотосинтеза и дыхания на свету можно было учитывать только преобладание одного процесса над другим. Ряд ученых указывали на принципиальную невозможность учитывать отдельно интенсивность «чистого» фотосинтеза и дыхания на свету. Собственно, заключение о том, что дыхание зеленых частей растений может иногда наблюдаться и на свету, было сделано после открытия компенсационного пункта.

Поправки на выделение углекислоты при дыхании в расчетах так называемого «чистого» фотосинтеза обычно обосновывались на определениях интенсивности дыхания листьев, помещенных в темные камеры. Очевидно, нет какого-либо экспериментально подтвержденного основания считать, что интенсивность дыхания на свету и в темноте одинакова. Это следует хотя бы из прочно установленных фактов энергетической связи между фотосинтезом и дыханием ⁽¹⁾.

Применение радиоактивных и стабильных индикаторов к одновременному изучению дыхания и фотосинтеза на свету привело к накоплению новых фактов. Многие из этих фактов очень противоречивы, так что вопрос о соотношении фотосинтеза и дыхания на свету стал еще более дискуссионным.

Специальные тщательно продуманные исследования проведены с радиоактивным углеродом Вэйглом, Уоррингтоном и Калвином ⁽²⁾, Стиманом-Нильсеном ⁽³⁾, с тяжелым изотопом кислорода O^{18} — Брауном ⁽⁴⁾. Своеобразная точка зрения на основании ряда опытов по изучению квантового выхода фотосинтеза была высказана Варбургом ⁽⁵⁾. Часть этих исследований говорит в пользу того, что свет не оказывает существенного влияния на дыхание зеленых частей растения, вместе с тем результаты большого числа опытов Стимана-Нильсена, Вэйгла и Калвина показывают, что выделение углекислоты зелеными клетками на свету прекращается. Теоретические разработки Варбурга привели к мысли о том, что под влиянием света интенсивность дыхания должна заметно увеличиваться.

Все эти исследования, посвященные выяснению связи фотосинтеза и дыхания, подробно обсуждены Заленским ⁽⁶⁾ и особенно полно Рабиновичем ⁽⁷⁾.

На основании исследований, выполненных с использованием C^{14} , Заленский пришел к выводу о том, что выделение углекислоты на свету может происходить в условиях, «являющихся крайними для физиологической деятельности листа и, по-видимому, вызывающими повреждение ассимиляционного аппарата». В обычных же условиях обмен CO_2 может происходить либо по фотосинтетическому (на свету), либо по дыхательному (в темноте) типу. При этом на свету газообмен листьев растений не сопровождается выделением углекислоты во внешнюю среду.

Большинство из отмеченных выше исследований было проведено с зелеными и синезелеными одноклеточными водорослями или с изолированными частями высших растений. Естественно, что в таком случае возникают известные трудности в обобщении полученных результатов. Необходимы дальнейшие исследования, в которых одновременный учет дыхания и фотосинтеза на свету проводится на целых, неповрежденных растениях, в естественных условиях их произрастания. Возможно, что отмеченные выше противоречия в экспериментальных данных обусловлены тем, что в специфических условиях, создаваемых при проведении разных опытов, могло оказаться различным и физиологическое состояние растений.

Для выяснения связей между фотосинтезом и дыханием на свету следует использовать самые разные подходы, методы и объекты. Проведение таких экспериментов весьма необходимо, так как от выяснения соотношения фотосинтеза и дыхания зависит дальнейшее углубление наших знаний механизма этих процессов, а также ряда вопросов экологии фотосинтеза, например суточной ритмичности явления депрессии фотосинтеза в дневные часы, значения соотношения фотосинтеза и дыхания в продуктивности растения и пр.

Мы изучали дыхание и фотосинтез на свету у неотделенных листьев взрослых растений сахарной свеклы. Для решения этой задачи применяли следующий метод.

Лист растения, содержащий в составе своих веществ радиоактивный углерод, помещали в камеру, через которую проходил довольно быстрый ток воздуха. Учитывали изменения концентрации углекислоты и ее общую радиоактивность в объеме воздуха, пропущенного через камеру с листом растения. По изменениям концентрации углекислоты в воздухе можно было судить об интенсивности фотосинтеза или дыхания. Здесь уместно говорить об интенсивности «наблюдаемого» фотосинтеза. Появление радиоактивного углерода в воздухе, прошедшем через камеру с листом, свидетельствует о том, что имеет место выделение углекислоты из листа. По общей радиоактивности углерода еще нельзя получить полное представление о количестве углекислоты, выделившейся из листа, так как, очевидно, далеко не вся углекислота, особенно из межклетников, может быть «сдута» потоком воздуха. Тем не менее данные по общей радиоактивности углекислоты могут служить относительным показателем, свидетельствующим о выделении углекислоты из листа на свету. Эти относительные показатели могут быть сопоставлены, если скорость тока воздуха в камере поддерживается постоянной при всех вариантах опыта.

Для того чтобы дать приблизительную оценку интенсивности выделения углекислоты на свету в весовых единицах, можно воспользоваться значением удельной радиоактивности углекислоты, выделенной листом в темноте. Конечно, такой расчет основывается на допущении, что соотношение радиоактивного и стабильных изотопов углерода, выделяемых в составе CO_2 на свету и в темноте, одинаково.

Мы считали необходимым специально оговорить эти допущения, чтобы подчеркнуть, что полученные в наших опытах данные являются относительными. Тем не менее, они освещают основную, принципиальную сторону вопроса: выделяется ли углекислота на свету в тех случаях, когда интенсивность фотосинтеза высока.

Учет интенсивности газообмена углекислоты осуществлялся с помощью прибора В. П. Батюка, позволяющего проводить краткосрочные определения интенсивности фотосинтеза и дыхания ⁽⁸⁾.

Вегетационный сосуд с взрослым растением сахарной свеклы (возраст 120 дней) помещали в большую (объем 50 л) камеру из плексигласа. Все щели плотно замазывали пластилином. Из раствора двууглекислого натра, содержащего радиоактивный изотоп углерода, подкислением получали меченую углекислоту. Общая активность углекислоты была 300 μ Ci. Камера с растением устанавливалась в рассеянных лучах солнца. Делали это для того, чтобы избежать перегрева листьев на прямом солнечном свету

и ослабить запотевание стенок камеры. Ассимиляция радиоактивной углекислоты растением продолжалась 1,5 часа. Далее сосуд извлекали из камеры и устанавливали на открытой площадке, чтобы из зоны листьев полностью выветрилась вся неусвоенная углекислота с радиоактивным C^{14} . Через 1 час начинали опыт.

Лист растения помещали в плоскую небольшую камеру. Через камеру с листом и через прибор для определения концентрации углекислоты пропускали воздух со скоростью 1 л/мин. Вся углекислота из воздуха, прошедшего через камеру с листом, поглощалась в щелочном поглотителе. Вначале лист помещали в непрозрачную камеру из эбонита и на протяжении 0,

Таблица 1

Выделение радиоактивной углекислоты листом после ее ассимиляции

	Шифр для вычисления*	Через 2 часа			Через 24 часа	
		темная камера (I)	прозрачная камера	темная камера (II)	темная камера	прозрачная камера
Длительность опыта, мин.	<i>a</i>	33	30	30	33	33
Средняя интенсивность ** фотосинтеза и дыхания, мг CO_2 /час·дм ²	<i>b</i>	-4,0	+7,83	-3,1	-2,9	+8,0
Площадь листа, дм ²	<i>в</i>	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Общее количество CO_2 , поглощенное или выделенное листом, мг	<i>г</i>	-2,55	+4,54	-1,80	-1,85	5,10
Содержание CO_2 в 1 л воздуха, мг	<i>д</i>	0,51	0,50	0,47	0,48	0,50
Общее количество CO_2 , попавшее в камеру с листом, мг	<i>e</i>	16,84	15,00	14,10	15,84	16,50
Общее содержание CO_2 , в поглотителе, мг	<i>ж</i>	19,39	10,47	15,90	17,70	11,40
Удельная активность $BaCO_3$, имп/мин·20 мг	<i>з</i>	686	202	451	72,6	62,8
Удельная активность 1 мг CO_2 , имп/мин	<i>и</i>	154,0	45,0	101,0	16,3	14,1
Общая активность CO_2 , имп/мин	<i>к</i>	2830	471,0	1606	288,3	160,7
Удельная активность 1 мг CO_2 , выделившейся из листа, имп/мин	<i>л</i>	1109	—	892	155,8	—
Средняя удельная активность CO_2 дыхания, имп/мин	<i>м</i>	~1000	—	—	155,8	—
Дыхание на свету, мг CO_2	<i>н</i>	—	0,471	—	—	1,03
Дыхание на свету, мг CO_2 /час·дм ²	<i>о</i>	—	0,812	—	—	1,61

* Вычисления произведены по следующим уравнениям: $г = \frac{abв}{60}$; $e = ад$; $ж = e - г$;

$$и = \frac{з}{4,46} (4,46 \text{ мг } CO_2 \text{ в } 20 \text{ мг } BaCO_3); \kappa = жи; л = \frac{\kappa}{г}; м = \frac{л_I + л_{II}}{2}; н = \frac{\kappa}{м}$$

$$о = \frac{н \cdot 60}{ав}$$

** Минус — означает выделение, а плюс — поглощение углекислоты листом.

часа наблюдали интенсивность дыхания в темноте. Далее лист помещали в такую же по объему и форме камеру из плексигласа и определяли ход фотосинтеза. Одновременно проводили наблюдения за температурой воздуха в камере и интенсивностью инсоляции. Затем лист опять помещали в темную камеру, чтобы убедиться, что выделение CO_2 происходит вследствие дыхания, а не освобождения неветрившейся углекислоты.

Радиоактивность углекислоты определяли в осадках BaCO_3 , получаемых из раствора карбоната натрия, взятого из поглотителя, в который добавляли баритовую щелочь. Осадок фильтровали на специальной установке, позволяющей сделать это без доступа CO_2 воздуха ⁽⁹⁾. Измерения активности осуществляли с помощью торцового счетчика БФЛ-25 Т при скоростях счета 100—200 имп/мин и естественном фоне 28 имп/мин. Толщина слоя углекислого бария была 4,4 мг/см². Измерение активности для каждого осадка проводили не менее чем на 5—6 образцах. Точность определения радиоактивности такова, что относительная погрешность определения около 4—5%.

Данные, полученные при измерении радиоактивности углерода в день ассимиляции растением радиоактивной углекислоты и на следующий день, представлены в табл. 1. Таблица составлена весьма подробно с указанием тех расчетов, которые мы использовали для получения относительной оценки интенсивности дыхания на свету.

Приведенные данные показывают, что и в первый день опыта, и спустя сутки лист на свету выделял углекислоту. В первый день интенсивность выделения CO_2 на свету была несколько ниже, чем в темноте, и значительно меньше «наблюдаемого» фотосинтеза. На второй день интенсивность выделения углекислоты из листа на свету была такой же, как и в темноте.

Поскольку во время опыта лист находился в естественных условиях, можно предполагать, что выделение углекислого газа на свету не представляет собою исключительного явления даже при довольно высоких значениях интенсивности фотосинтеза. Эти данные совпадают с результатами опытов Ясникова, который наносил на лист меченую сахарозу и наблюдал выделение CO_2 на свету в течение дня ⁽¹⁰⁾.

Поступило
28 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Warburg, Naturwiss., 39, 337 (1952). ² J. W. Weigl, P. W. Warrington, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 73, 5058 (1951). ³ E. Steeman-Nielsen, Physiol. Plantarum, 8, 945 (1955). ⁴ A. H. Brown, Am. J. Bot., 40, 9, 719 (1953). ⁵ O. Warburg, D. Burk, Arch. Biochem. and Biophys., 25, 410 (1950). ⁶ О. В. Заленский, Бот. журн., 42, 11, 1674 (1957). ⁷ E. Rabinowitch, Photosynthesis and Related Processes, 2, 1956, p. 2. ⁸ В. П. Батюк, Е. Ф. Рибалка, А. С. Оканенко, Доповіді УАСГН, 2, 45 (1958). ⁹ Д. М. Гродзинский, В кн. Пути повышения интенсивности фотосинтеза, Тр. Украинск. инст. физиол. раст., 16, 83 (1958). ¹⁰ А. И. Душечкин, Е. А. Шилов и др., В кн. Всесоюз. конфер. по применению изотопов и ядерных излучений, Физиология растений, агрохимия и почвоведение, М., 1958, стр. 32.

В. П. ПОНОМАРЕНКО

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИЙ ТРЕСКИ В 1954—1958 гг.
ПО ДАННЫМ МЕЧЕНИЯ В СВЯЗИ С ГИДРОЛОГИЧЕСКИМИ
ИЗМЕНЕНИЯМИ В ЮЖНОЙ ЧАСТИ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 6 I 1960)

Распределение трески и ее миграции в южной части Баренцева моря в значительной степени обуславливаются силой входящих сюда течений из Норвежского моря и температурным режимом водных масс. Изучению вопроса о связи распределения трески с температурой воды в этой части моря в последние годы посвящено несколько работ⁽¹⁻³⁾. Данные, полученные в

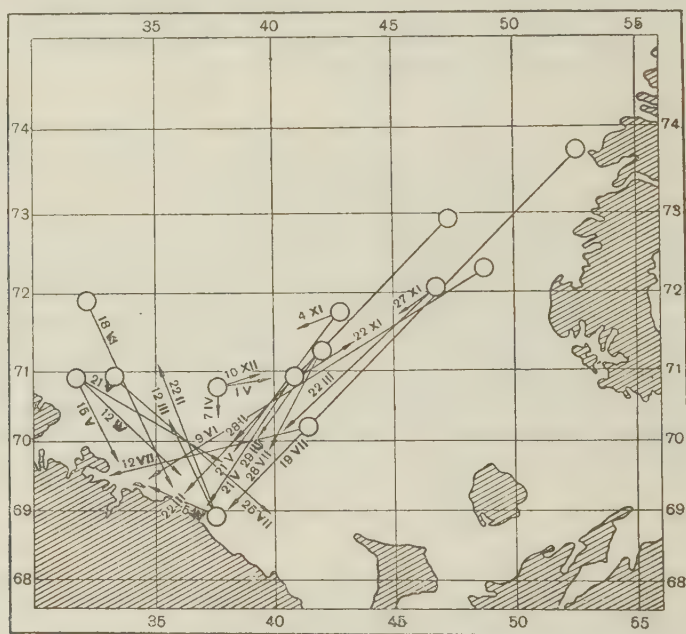


Рис. 1. Места мечения трески в октябре 1954 г. и вылова рыб с метками в ноябре 1954 г.— августе 1955 г. Объяснение в тексте

результате мечения рыб, которое Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии (ПИНРО) проводит с 1934 г.^(5, 6), говорят об изменениях миграций трески в связи с колебаниями напора Нордкапского течения и вносимого им тепла в южную часть Баренцева моря.

На рис. 1—3 кругами очерчены места мечения трески в октябре 1954—1957 гг. Обычно в это время года треска достигает крайних восточных границ нагульного ареала в Баренцевом море⁽⁵⁾. Места вылова меченых рыб указаны стрелками, возле которых имеется дата поимки. Удвоенные стрелки

и указывают на поимку двух экземпляров трески, одновременно помеченных и спустя длительное время вместе выловленных ⁽⁹⁾. Наибольшее количество меченых рыб вылавливалось в течение первого года после мечения. Линии, связывающие места метки и вылова, соединяют лишь начальный и конечный пункты, а не представляют истинный путь миграций трески. Карты дают общее представление об изменениях миграций баренцевоморской трески в последние годы.

1954—1955 гг., особенно первый, характеризуются высокой температурой и сильным напором струй Нордкапского течения. Воды основной ветви этого течения проникали далеко на восток и северо-восток. Треска в эти годы, как и в период максимального потепления Арктики, в 1937—1939 гг. ⁽⁵⁾ вместе с теплыми водами Нордкапского течения достигала районов м. Сухой Нос и п.-о. Адмиралтейства у Новой Земли. В течение 1954 г. основная масса меченой трески вылавливалась в центральных районах моря. В октябре этого года на Гусиной банке, в северной части Новоземельского мелководья и у Сухого Носа было проведено мечение трески на исследовательских судах ПИНРО и траулерах промысловой разведки объединения «Мурманрыба». Треска этих и более западных пометок вылавливалась главным образом в 1955 г. на широкой площади от м. Святой Нос на восточном побережье Мурмана до п.-о. Рыбачий на западе. На рис. 1 отчетливо видно, что с ноября 1954 г. меченые рыбы вылавливались в открытой части моря, постепенно приближаясь к мурманским берегам. В течение апреля — мая и начала июня 1955 г. треска держалась в прибрежных районах, а затем

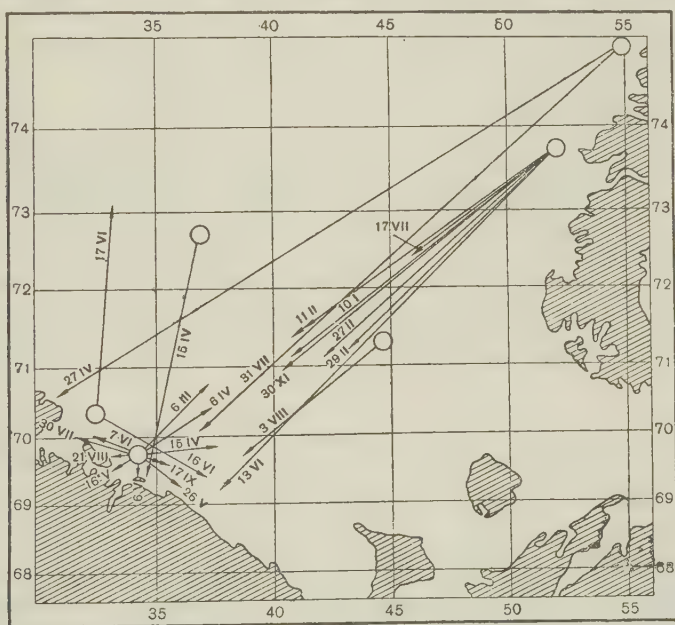


Рис. 2. Места мечения трески в октябре 1955 г. и вылова рыб с метками в ноябре 1955 г.—июле 1956 г. Объяснение в тексте

часть ее снова начала отходить в открытое море, но уже в восточном направлении. В 1955 г. у берегов было выловлено почти в полтора раза больше рыб с метками, чем во всей южной части Баренцева моря. В этом году, как и в 1954 г., некоторая часть трески прошла далеко на восток, что объясняется сильным прогревом вод южной части Баренцева моря в летне-осенний период и большой численностью рыб. Основу промысловой части стада трески в эти годы составляли особи очень урожайных поколений 1950, 1949 и 1948 гг. и частично также 1947 г. рождения ⁽⁷⁾. Начавшееся в конце 1955 г. быстрое охлаждение вод в северо-восточных и прилегающих к ним участках

центральных районов моря и уменьшение приноса тепла Нордкапским течением обусловили быстрый отход трески на запад. В течение ноября 1955 г.— февраля 1956 г. треска, помеченная на исследовательском судне «Севастополь» в районе п.-о. Адмиралтейство и м. Сухой Нос, вылавливалась в значительно больших количествах и в более западных участках моря, чем это имело место в тот же период 1954—1955 гг. Рыбы длиной 50—60 см проходили за сутки расстояние в среднем в 2,7—3,0 мили. Половозрелая треска длиной 80—90 см двигалась со средней скоростью около 5 миль в сутки. Поскольку пройденный рыбами путь нами принимался за прямую, а коли-

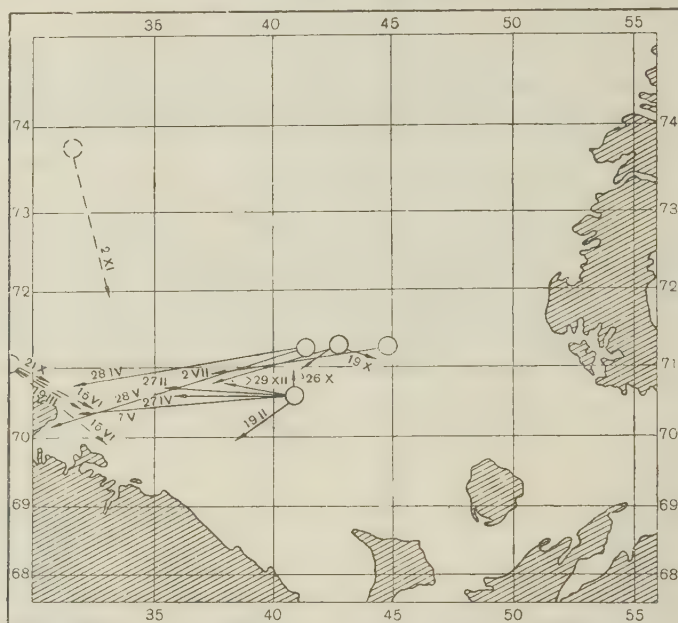


Рис. 3. Места пометки и вылова трески в 1956—1957 гг. Сплошные линии — места мечения и направление движения рыб, помеченных в октябре 1956 г. и выловленных с октября 1956 г. по июль 1957 г.; прерывистые линии — то же для рыб, помеченных в 1957 г. и выловленных в октябре 1957 г.— июне 1958 г. Объяснение в тексте

чество дней, в течение которых они находились в море, отражает лишь время между пометкой и выловом, фактическая скорость безусловно превышает вычисленную. В марте — апреле 1956 г. рыбы с метками восточнее 38° в. д. не вылавливались. В 1955 г. в этот же сезон меченые рыбы вылавливались до 40° в. д. Треску, которую поместили в октябре 1955 г. у о. Кильдина, вылавливали в марте — апреле 1956 г. на Мурманской банке, а в более поздние месяцы года — в основном у о. Рыбачьего. Большинство меченых рыб (75,5%), выловленных в 1956 г., приходится на прибрежные и западные районы. Центральные районы в этом и в последующие годы были сильно охлаждены. Самая восточная граница районов, где метили треску в октябре 1956 г., проходила вдоль западного склона Гусиной банки, северо- и западно-центральных районов (рис. 3). Треска, помеченная здесь, вылавливалась спустя два месяца на Мурманской банке, а в марте — апреле 1957 г.— у северо-восточного побережья Норвегии. Среди выловленных здесь меченых рыб преобладали особи длиной 45—55 см. Так произошло, под влиянием резкого похолодания, смещение районов зимовок трески в более отепленные западные районы моря. В последующие годы тепловое состояние южной части Баренцева моря оставалось на уровне холодных лет. Особенно холодным был 1958 г. В этом году меченые рыбы круглый год вылавливались исключительно в западных районах моря. Октябрьские помет-

и трески в центральных, прибрежных районах и даже на склонах Мурманской банки ни одного возврата меченой рыбы не дали. Этот вопрос будет рассмотрен в дальнейшем. Треска, помеченная в октябре 1957 г. у северо-восточного побережья Норвегии (рис. 3), вылавливалась в течение 1958 г., главным образом у о. Рыбачьего, и ни одна из этих рыб (как и из всех рыб, помеченных в 1958 г.) не была выловлена восточнее 34° в. д.

Изложенные данные свидетельствуют о связи перемещений трески с изменениями гидрологического режима вод южной части Баренцева моря. Сравнивая смещения районов зимовок (март — апрель) трески и весенние подходы мойвы к берегам, мы издесь находим полную аналогию. По мере того как в эти годы подходы мойвы к берегам перемещались к западу, в том же направлении сдвигались и места зимовок трески. Это подтверждается фактом увеличения вылова мойвы и мойвенной трески норвежцами* и уменьшения вылова их мурманским прибрежным флотом** (табл. 1).

Таблица 1

Вылов мойвы и мойвенной трески норвежскими и мурманскими рыбаками за период 1954—1958 гг. (в центнерах)

	Промысел	1954 г.	1955 г.	1956 г.	1957 г.	1958 г.
Мойва	Норвежский	304430	415070	660790	700220	916790
	Советский	153429	123411	218896	66721	11417
Мойвенная треска	Норвежский	203390	471050	526950	521430	692990
	Советский	244490	306473	335582	177142	192687

Перемещения трески в западном направлении вслед за мойвой — это огромные миграции. Интенсивность питания трески выше всего при отходе ее мойвой⁽⁴⁾. Подходы мойвенной трески к берегам определяются теми же факторами, что и подходы мойвы. На это указывает и Ю. Ю. Марти⁽⁶⁾. Наиболее важным из них безусловно является температура водных масс. Правильное решение этого вопроса имеет большое практическое значение для прогнозов перемещений трески в годы с различными гидрологическими условиями вод южной части Баренцева моря и для успешного промысла трески.

Полярный научно-исследовательский институт
морского рыбного хозяйства и океанографии
им. Н. М. Книповича

Поступило
29 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Елизаров, Научно-технич. бюлл. Полярн. научно-иссл. инст. морск. биол. хоз. и океаногр., 1 (5), 37 (1958). ² Н. К. Ханайченко, Л. И. Козлова-Ам же, 4 (8), 6 (1959). ³ Н. В. Миринова, Сборн. Закономерности скоплений и миграций промысловых рыб в прибрежной зоне Мурмана, Кольский филиал АН СССР, 1953. стр. 234. ⁴ В. И. Зацепин, Н. С. Петрова, Тр. Полярн. научно-иссл. инст. морск. биол. хоз. и океаногр., 5, 3 (1939). ⁵ Н. А. Маслов, Там же, 8, 3 (1944). ⁶ К. Г. Константинов, Там же, 10, 78 (1957). ⁷ А. С. Бараненкова, Там же, 10, 4 (1957). ⁸ Ю. Ю. Марти, Там же, 3, 3 (1939). ⁹ К. Г. Константинов, П. Пономаренко, Тр. Мурманск. морск. биол. инст., 7 (1960) — в печати.

* Данные взяты из Fiskets Gang, № 52, 1957, 58.

** Данные заимствованы из обзоров промразведки «Мурманрыбы».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. ПОЛЕЖАЕВ

**РЕГЕНЕРАЦИЯ КОНЕЧНОСТЕЙ У АКСОЛОТЛЕЙ ПРИ ПЕРЕСАДКЕ
ДЕСТРУКТИРОВАННЫХ ТКАНЕЙ АКСОЛОТЛЕЙ
И МЛЕКОПИТАЮЩИХ**

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 XII 1959)

При гомопластической пересадке в кожный рукав конечности аксолотля деструктированных мышц конечности или хвоста и подведении к ампутированной раневой поверхности нерва и кровеносного сосуда происходит регенерация, соответственно, конечности или хвоста (⁵, ⁶). Сходное наблюдается при введении в остаток ампутированной конечности, облученной рентгеновскими лучами, клеточной суспензии мышц аксолотля (⁹). При пересадке деструктированных мышц в мышечное влагалище и подведении нерва и кровеносного сосуда у теплокровных регенерируют поперечнополосатые мышцы (¹⁰). При заполнении свежими костными опилками области костного дефекта черепа у собак и других видов млекопитающих происходит полная регенерация обычно не регенерирующей кости (^{3,7}).

В данной работе *, проведенной на 57 годовалых аксолотлях черной и белой рас, исследовались вопросы: 1) как изменяются гомопластически пересаженные деструктированные ткани аксолотля; 2) как влияют на процесс регенерации конечности аксолотля пересаженные деструктированные ткани млекопитающих; 3) могут ли регенерировать конечности аксолотлей при пересадке умерщвленных тканей.

Методика операций оставалась прежней (⁵). У аксолотля, плотно у тела ампутировали правую заднюю конечность и в оставленный кожный рукав вкладывали деструктированные ткани, пропускали сквозь них предварительно отпрепарированные седалищный нерв и бедренную артерию; полученный колбасовидный орган, который мы условно будем называть культей зашивали, и через 10 дней ампутировали его дистальный конец. В I серии опытов в 20 случаях пересаживали измельченные ножницами и растерты в ступке мышцы конечности аксолотля; черным — от белых и белым — от черных. Во II серии опытов 17 аксолотлям пересаживали измельченные ткани новорожденных мышат или крысиных эмбрионов весом 4,5—5,2 г в 13 случаях мышцы и кусочки хряща и кости конечностей; в 3 случаях — деструктированную селезенку и в 1 случае — деструктированную ткань поджелудочной железы. В III серии 20 аксолотлям пересаживали мышцы аксолотля, которые в течение 1 часа фиксировали в 10% формалине и 4 часа после этого отмывали водой, после чего измельчали. Опыт длился 103 дня. Объекты фиксировали в жидкости Ценкера. Срезы окрашивали гематоксилин-эозином, железным гематоксилином и азаном по Гейденгайну.

Во всех сериях опыта кожа культы воспалялась, краснела; объем культы уменьшался вследствие частичного рассасывания имплантата; в ряде случаев дистальная часть культы некротизировалась и трансплантаты частично или полностью выпадали, в остальных случаях они сохранялись на месте.

В I серии опытов в 14 случаях культы остались большими, длинными

* Экспериментальная часть работы была проведена совместно с Л. И. Корчак.

—6 мм, в 6 случаях короткими, длиной 3—4 мм. Во всех 20 случаях на ранах на поверхностях образовались бласты и в течение 45 дней после ампутации регенерировали типичные конечности, различно ориентированные. При пересадке белым аксолотлям пигментированных тканей регенерировали серые конечности (рис. 1а), снаружи они были покрыты белой кожей, а внутри содержали черные ткани, возникшие из имплантата. Следовательно, основным источником регенерации были ткани имплантата.

Культи фиксировали через 10 дней после пересадки и до ампутации, а затем через 10, 20, 30, 42, 58 и 103 дня после ампутации.

Через 10 дней после пересадки и до ампутации дистальной части культи содержит множество мелких беспорядочно ориентированных фрагментов мышечных волокон, соединительную ткань, пигментные клетки, экстравазированные эритроциты, полинуклеары, лимфоциты, полибласты, множество новообразованных сосудов с кровью и нерв. Мышечные фрагменты утрачивают поперечную исчерченность, содержат миофибриллы и вполне жизнеспособные ядра, которые вместе с окружающими их участками саркоплазмы высвобождаются из фрагментов и округляются (рис. 1б).

Уже через 10 дней после ампутации дистальной части культи и позднее происходит образование бласты. При этом пересаженные измельченные кусочки мышц растворяются и их ядра, как и клетки соединительной ткани, превращаются в крупные эмбрионального вида клетки бласты. Одновременно возникает множество микроклеток, образующих ряд непрерывных переходов к клеткам нормальных размеров (рис. 1в). Видно, как многие микроклетки образуются путем отпочкования участков ядер клеток бласты (рис. 1г). Среди последних на ранних стадиях регенерации конечности митозы единичны, они появляются позднее. Возле компактных участков растворяющихся мышечных фрагментов культи находится много полинуклеаров. Часть полинуклеаров распадается, цитоплазма их исчезает, а сегменты ядра округляются, разделяются и превращаются в отдельные элементы типа лимфоцитов и полибластов (рис. 1д), которые окружаются цитоплазмой. Сходные превращения полинуклеаров были описаны в (1, 2, 4, 8, 12).

Далее бласта увеличивается в объеме, внутри нее дифференцируются хрящевые скелетные элементы, а еще позднее — мышцы. Через 103 дня после ампутации регенерирует большая конечность, сидящая на широком толстом основании, содержащем остатки дедифференцированных мышц имплантата с волокнистым веществом и множеством ядер, полинуклеаров, полибластов и лимфоидными элементами.

Во II серии опытов при пересадке аксолотлям тканей млекопитающих во всех случаях через несколько дней после пересадки дистальная часть культи некротизировалась и раны открывались. Имплантированные ткани селезенки (и в 2 случаях — мышц) отторглись, после чего с задержкой на 10—15 дней произошла регенерация конечности. В остальных 12 случаях выпала только часть имплантированных тканей, а другая часть сохранилась на месте, и раны эпителизировались. Хотя имплантированные ткани млекопитающих были инфицированы и, кроме того, длительное время подвергались воздействию со стороны водной среды, ни в одном случае нагноения не было. Ткани и гуморальная среда аксолотля надежно защищали имплантат от нагноения. Во всех 12 случаях регенерация конечностей длительно, на 60—100 дней, задерживалась, но все же заканчивалась формированием типичной конечности, сидящей на широком основании культи с имплантированными в нее тканями мышцы или крысы (рис. 2). Регенераты были зафиксированы на стадиях почки, конуса, лопаточки и конечности.

Гистологическое исследование показало, что при имплантации деструктированных тканей млекопитающих регенерационный зачаток проходит те же основные стадии развития, что и зачаток, образующийся при гомотрансплантации деструктированных мышц аксолотля. В обоих случаях регенерат образуется на ампутационной раневой поверхности культи, а не от старых тканей реципиента, от которых он отделен толстой прослойкой имплантиро-

ванных тканей. Однако развитие регенерата, образующегося при имплантации тканей млекопитающих, характеризуется двумя особенностями. 1) его источником являются не ткани имплантата, а местные ткани реципиента, по-видимому, кожа конечности аксолотля, подобно тому, что было в опытах облучения конечности аксолотля рентгеновскими лучами и пересадки на нее необлученной кожи (¹¹); 2) имплантированные ткани млекопитающих, препятствуя регенерации конечности аксолотля, все же пассивно втягиваются в этот процесс регенерации.

Пересаженные ткани мыши и крысы — мышцы, соединительная ткань хрящ и кость — сильно изменены, но живы через 60, 75 и 100 дней после трансплантации. Пересаженные клетки мыши сохраняются дольше и лучше, чем клетки крысы. Клетки хряща мыши сохраняются в известном количестве среди запустевших полостей через 60 и 75 дней после пересадки (рис. 3а), а через 100 дней исчезают полностью, хотя основное вещество хряща сохраняется. Сходно через 60 и 75 дней после пересадки сохраняются также фрагменты кости и костные клетки мыши (рис. 3б), позднее остециты исчезают, а куски кости окружаются соединительнотканной капсулой аксолотля. Мышцы очень сильно изменяются: поперечная исчерченность и миофибриллы полностью исчезают, образуется аморфно-волокнутое вещество с разбросанными в нем довольно редкими клетками, перемешанными с клетками аксолотля (рис. 3в). Клетки аксолотля явственно отличаются от клеток мыши или крысы по структуре, величине и окрашиваемости. В регенерационном зачатке аксолотля клетки крупные, светлые, пузырьковидные, с очень большим ядром и небольшим количеством цитоплазмы; ядерная оболочка тонкая, ядро светлое, зернышки хроматина в нем мелкие, ядрышки крупные. Клетки мыши мелкие, темные, с темным ядром, в котором сосредоточены крупные глыбки хроматина, с грубой ядерной оболочкой, значительно развита грязно-бурой цитоплазмой. В имплантированных мышцах мыши можно встретить довольно много клеток, делящихся путем гантелевидной перешнуровки ядра. Клетки хряща крысы погибают через 60 дней после пересадки. У них исчезает ядро, они очень бледно окрашиваются, сморщиваются и растворяются. Часто их фагоцитируют внедрившиеся в хрящевые полости крупные макрофаги аксолотля с большим сочным темноокрашенным ядром.

В процессе регенерации конечности аксолотля в регенерационный зачаток втягиваются значительные участки имплантированных тканей мыши. Так, например, через 73 дня после пересадки на широком основании культи аксолотля образуется регенерационный зачаток конечности на стадии лопаточки с зубчиками пальцев, внутри которого дифференцируются хрящевые столбики скелета (рис. 3г). Ткани аксолотля и имплантата резко различаются по окраске и структуре. От основания зачатка под эпителием распределяются втянутые в зачаток значительные участки измененных мышц и соединительной ткани мыши. В непосредственном контакте с хрящевыми закладками регенерата и в основании его находятся хрящи мыши с запустевшими хрящевыми полостями, в немногих из которых сохраняются хрящевые клетки мыши. В дистальной части зачатка, перпендикулярно к длин-

Рис. 1. Гомопластическая трансплантация деструктированных мышц у аксолотля: а — регенерация пигментированной конечности у белого аксолотля через 60 дней после операции; б — фрагменты пересаженных мышц с ядрами и кровяные форменные элементы; в — клетки бласты и две микроклетки; г — образование микроклеток путем почкования ядра клеток бласты; д — превращение полинуклеаров в отдельные клеточные элементы. б — д — 10×90

Рис. 2. Продольный разрез конечности аксолотля, регенерировавшей после имплантации деструктированных тканей конечности крысы через 100 дней после пересадки

Рис. 3. Клетки мыши через 75 дней после пересадки аксолотлю. а — хрящевая клетка; б — костные клетки; в — клетки измененных мышц и одна большая клетка аксолотля; г — продольный гистологический срез зачатка конечности аксолотля через 73 дня после пересадки деструктированных тканей конечности новорожденной мыши; ха — хрящ аксолотля; хм — хрящ мыши; км — кость мыши; мм — мышцы мыши; стм — соединительная ткань мыши

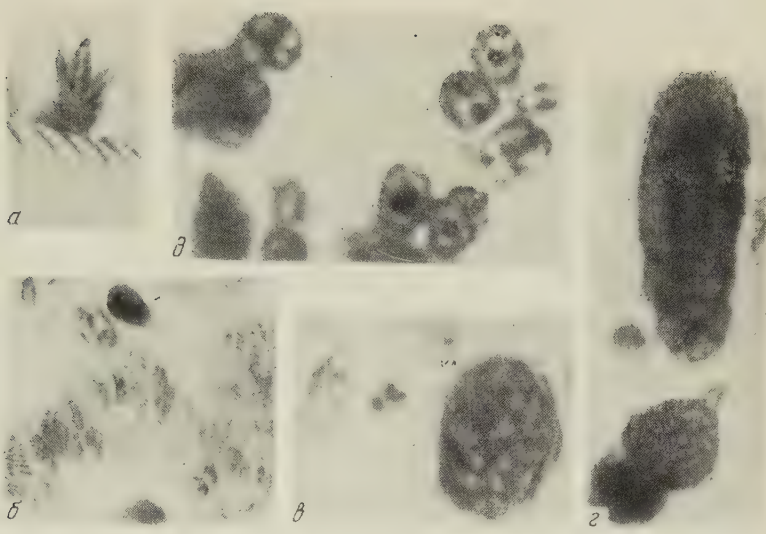


Рис.1

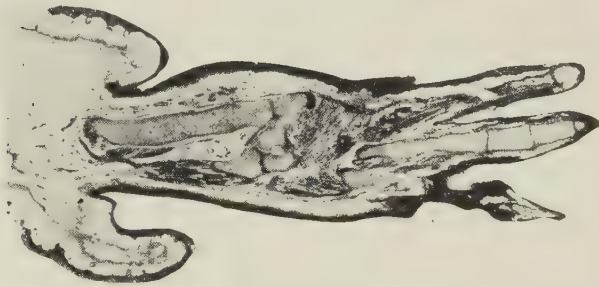


Рис.2

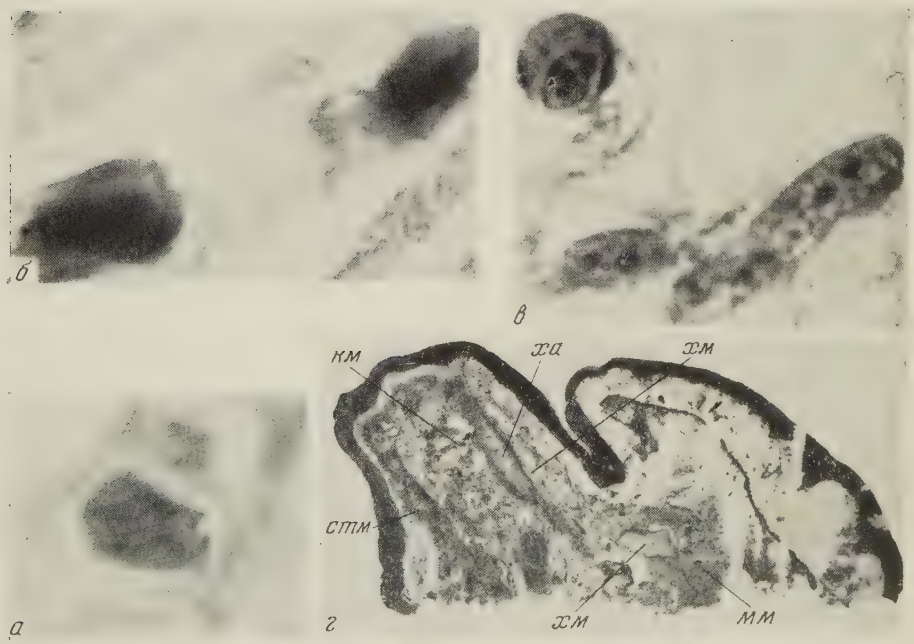


Рис.3

нику хрящевых закладок аксолотля, располагается косточка мышцы с костными клетками. Возле этой кости находится много макрофагов аксолотля, наглотавших эритроцитов, и полинуклеары. Внешне создается впечатление, что ткани и клетки мышцы участвуют в формировании регенерата конечности аксолотля. Однако внимательное изучение гистологических препаратов убеждает нас в том, что клетки и ткани мышцы лишь пассивно вовлекаются в процесс регенерации конечности аксолотля, а непосредственного участия в его формообразовании не принимают и не входят в состав скелета или соединительной ткани конечности. Клетки и ткани мышцы длительно сосуществуют с таковыми аксолотля, находятся как бы в состоянии симбиоза с ними, но активного участия в новообразовании органа не принимают.

В III серии опытов при пересадке умерщвленных мышц аксолотля во всех 20 случаях дистальная часть культы некротизировалась и имплантированные побелевшие, профилированные формалином деструктированные кусочки мышц выпадали. Этот процесс отторжения имплантата длился до 3—4 недель. Во многих случаях раны покрывались сапролегнией. Регенерация сильно задерживалась (на 20—30 дней) и начиналась только после того, как имплантаты полностью отторгались. Следовательно, мертвые, фиксированные ткани не могут явиться основой для возникновения и развития регенерационного процесса у аксолотля.

Резюмируя приведенные здесь данные, можно сказать, что при имплантации в культы конечностей аксолотлей деструктированных тканей аксолотлей и млекопитающих процесс регенерации конечностей происходит различно. В первом случае главным источником регенерации являются ткани имплантата, что отчетливо видно при пересадке тканей от черных аксолотлей к белым, когда образуется пигментированный регенерат. При этом процесс регенерации идет быстро, как при ампутации нормальной конечности. Во втором случае имплантированные ткани не являются источником регенерации; их присутствие сильно, на 2—3 мес., задерживает процесс регенерации конечности аксолотля. Источником регенерации является, по-видимому, кожа конечности аксолотля. При имплантации фиксированных формалином тканей процесс регенерации не происходит до тех пор, пока последние полностью не отторгнутся.

После гомотрансплантации деструктированных мышц аксолотля и ампутации дистальной части культы происходит быстрая и глубокая дедифференцировка мышц и соединительной ткани и превращение этих элементов и частично гематогенных элементов (лимфоцитов, полибластов, превращающихся полинуклеаров) в эмбрионального типа клетки бластемы. При образовании последних возникает множество микроклеток. Одним из способов образования их является почкование ядер клеток бластемы.

При пересадке аксолотлю деструктированных тканей мышцы и крысы клетки и ткани млекопитающих до 2—3 мес. сохраняются и даже пассивно вовлекаются в процесс регенерации конечности аксолотля. В формообразовании регенерата аксолотля они активного участия не принимают. Находясь под покровительством защитных сил организма аксолотля, пересаженные инфицированные ткани млекопитающих нагноению не подвергаются.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
18 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Д. Ермолова, Тр. Алма-Атинск. зооветеринарн. инст., **9**, 233 (1956). ² М. С. Макаров, Уч. зап. Ставроп. мед. инст., в. 1, 225 (1957). ³ А. И. Матвеева, ДАН, **19**, № 4 (1958). ⁴ Ma Wen-Chao, Sci. Sinica, **5**, 113 (1956). ⁵ Л. В. Полежаев, Л. В. Полежаев, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 556 (1957). ⁶ Л. В. Полежаев, ДАН, **126**, № 1 (1959). ⁷ S. Skowron, H. Rogusky, Folia Biol., **6**, 163 (1958). ⁸ А. Н. Студитский, Тр. Инст. морф. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, **11** (1954). ⁹ Э. Е. Уманский, Биол. журн., **6**, 739 (1937). ¹⁰ М. Эслова, Чехословацк. биол., **2**, 178 (1953).

Член-корреспондент АН СССР Г. Н. СПЕРАНСКИЙ, Ю. М. ПРАТУСЕВИЧ
и Н. Н. КОРЖ

ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКТИВНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГОЛОВНОГО МОЗГА У ШКОЛЬНИКОВ ПОСЛЕ 5—6 ЧАС. УМСТВЕННЫХ ЗАНЯТИЙ В ШКОЛЕ

До сих пор совсем не изучались функциональные изменения центральной нервной системы ребенка, вызванные естественными внешними факторами, в частности в результате умственного утомления, при помощи электрофизиологического метода. Между тем электроэнцефалография позволяет непосредственно наблюдать изменения электрических потенциалов мозга под влиянием различных условий.

Возрастные особенности электроэнцефалограммы (ЭЭГ) ребенка, отличие ее от ЭЭГ взрослого было отмечено уже первыми исследователями (^{12, 16, 17}). Они указали на меньшую регулярность доминирующего ритма, наличие медленных нерегулярных потенциалов. При этом указанные особенности выражены тем сильнее, чем моложе ребенок. Эти выводы на большом материале были подтверждены другими исследователями (^{7, 10, 11, 13}).

Указанные исследования касались лишь ЭЭГ покоя. Большой интерес представляет исследование изменений ЭЭГ под влиянием функциональных нагрузок. Наиболее эффективна ритмическая световая стимуляция. При этом спектр частот, усваиваемых мозгом ребенка, в значительной степени зависит от возраста исследуемого (^{15, 3, 6}).

В последнее время получены первые факты изменения спектра усваиваемых частот во время естественного сна (^{2, 3, 4, 9}) и специальных состояний торможения коры (^{5, 14}).

Все эти исследования, будучи одномоментными, не могли отразить динамики изменения функционального состояния мозга. Задача настоящей работы показать эту динамику у детей при умственной школьной нагрузке в 5—6 уроков, которая имеет место у всех детей 12—14 лет.

Применялись биполярные и монополярные отведения биотоков мозга; исследование велось на 15-канальном электроэнцефалографе фирмы «Альвар» с фотостимулятором той же фирмы. Частота ритмических световых раздражений была от 1 до 30 гц, их длительность 10 сек., при интервале между раздражителями 60 сек. Подробно методика описана в предыдущей статье (⁸).

Важно подчеркнуть, что появление реактивных потенциалов происходило при подаче ритмических раздражений на все поле зрения (ксеноно-водородный прожектор устанавливался вплотную у закрытых глаз).

Все обследуемые дети, живя в школе-интернате, находились в совершенно одинаковых режимных условиях, и отсутствие у них патологии было подтверждено тщательным педиатрическим и лабораторным обследованием.

Реактивные потенциалы появлялись в диапазоне применяемых частот у 38 детей из 40 (95%). Диапазон усваиваемого спектра частот до занятий колебался при многократных исследованиях от 1—3 до 17—28 гц. При нанесении раздражений с частотой 1—2 в секунду реактивные потенциалы были многофазными, напоминающая по форме первичные ответы. При раздражении с частотой 3 гц они приобретали близкую к синусоидальной форму, четко выраженную при частоте 5 гц и выше. Оптимальная частота реактивных по-

генциалов была 7—15 гц. В этой зоне реактивные потенциалы были лучше всего выражены.

Известно, что существует большая вариабильность ответа мозга человека на различные частоты раздражений. Так, некоторые исследуемые удваивают, утраивают и учетверяют частоты раздражителя, т. е. у них появляются вторые, третьи, четвертые гармоники в реактивных потенциалах. У других исследуемых частота реактивных потенциалов вдвое, втрое меньше частоты световых раздражений, т. е. у них появляются субгармоники. Эти факты описаны у взрослых ⁽¹⁸⁾ и детей ⁽³⁾.

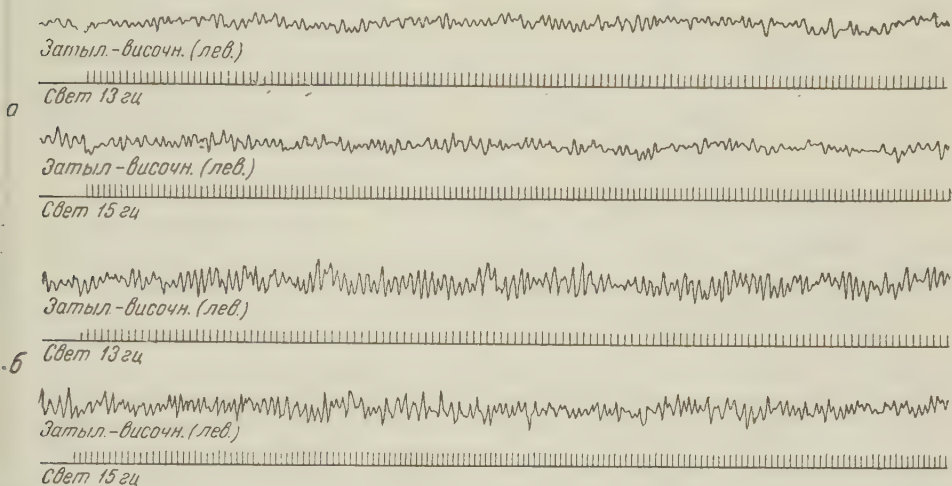


Рис. 1. Исследование реактивных потенциалов Гали Л., 14 лет, 28 II 1959 г. а — до занятий, в 8 час. 04 мин.; б — после занятий, в 14 час. 07 мин.

У 7 исследуемых мы также наблюдали вторую, реже третью гармонику, а также субгармонику.

После классных занятий наметились изменения спектра и энергии реактивных потенциалов в ЭЭГ детей. Применяя методику ранговых оценок, предложенную П. В. Мельничуком ⁽⁶⁾, мы смогли всех исследуемых детей разделить на три группы по диапазону и «качеству» реактивных потенциалов. I группу составили 27 детей (71,1%), у которых имелась четкая тенденция к расширению спектра реактивных потенциалов в сторону высоких частот. Кроме того, в этой группе улучшилось качество усвоения, т. е. увеличилась амплитуда реактивных колебаний, особенно в середине спектра усваиваемых частот (7—15 гц), увеличилась также продолжительность усвоения и однородность соседних колебаний.

II группу составили дети, у которых методика ранговых оценок не выявила существенной разницы в реактивных потенциалах до и после умственных занятий. В этой группе было 7 детей (18,4%).

III группу составили 4 ребенка (10,5%), у которых спектр реактивных потенциалов сужался, а качество усвоения имело тенденцию к понижению.

Для максимальной объективизации результатов исследований мы анализировали реактивные потенциалы в ЭЭГ по новой методике, предложенной английскими исследователями (Edgar L. Lowell and William F. Dossett). Высчитывался коэффициент синхронизации, впервые давший однозначную количественную величину характера усвоения. Коэффициент синхронизации сводился к учету количества поданных световых стимулов за 10 сек. (P_n), определению за это же время количества синхронизированных (совпавших) колебаний, т. е. высчитыванию количества синхронизированных реактивных потенциалов за 10 сек. (P_c). Отношение второй величины к первой и получило название коэффициента синхронизации (K_s). Этот коэффициент по существу дает процент усвоения частоты раздражителя — $K_s =$

$= P_c / P_n \cdot 100\%$. В настоящее время коэффициент синхронизации определяется нами автоматически при помощи согласования со всеми фильтрами частотного анализатора биотоков фирмы «Альвар» специальных пересчетных схем «ПС-10000». Для большей достоверности результатов коэффициент синхронизации усвоения подаваемых частот сравнивался с коэффициентом синхронизации соответствующего фона для каждой подаваемой затем частоты в отдельности. Одновременно высчитывалась энергия каждого синхронизированного реактивного потенциала и таким образом определялась общая энергия (ΣA) реактивных синхронизированных колебаний за 10 сек. действия раздражителя до и после умственной нагрузки для каждой частоты в отдельности.

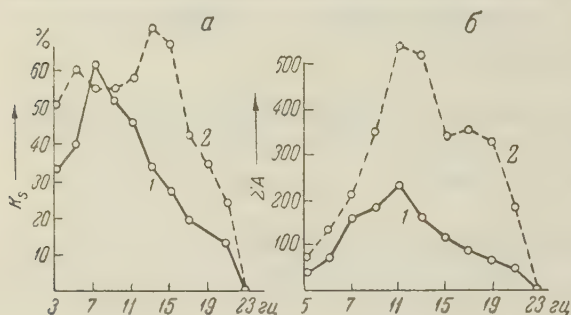


Рис. 2. Графики исследования Гали Л. 28 II 1959 г. 1 — до занятий, 2 — после занятий. а — коэффициент синхронизации (K_s) усваиваемых частот; б — общая энергия синхронизированных колебаний (ΣA) для каждой частоты

В I группе, состоявшей более чем из двух третей исследуемых детей, увеличился коэффициент синхронизации по всему диапазону предъявляемых частот после 5—6 час. умственных занятий; у многих детей при этом расширился диапазон частот, на которые появлялись синхронизированные реактивные потенциалы. Одновременно возрастала общая энергия синхронизированных колебаний (рис. 1 и 2).

Во II группе коэффициент синхронизации после занятий снижался, но спектр реактивных потенциалов расширялся за счет высоких частот, иногда расширение было значительным. Изменение кривой общей энергии синхронизированных потенциалов повторяло изменение кривой коэффициента синхронизации (рис. 3).

В III, самой малочисленной, группе (одна десятая всех детей) коэффициент синхронизации после занятий несколько понижался, спектр реактивных потенциалов мозга немного сужался; ход кривой общей энергии синхронизированных потенциалов в основном повторял таковой для кривой коэффициента синхронизации (рис. 4).

Приведенный материал позволяет сделать следующие фактические выводы: 1) основная тенденция изменений ЭЭГ при умственном утомлении заключается в увеличении коэффициента синхронизации и общей энергии синхронизированных колебаний; 2) обнаружена группа детей, у которой коэффициент синхронизации уменьшается, но избирательно повышается усвоение высоких частот; 3) изменения энергии синхронизированных потенциалов и коэффициента синхронизации протекают параллельно.

Здесь возможны два объяснения. 1. Применение параметра лабильности к кортикальным нейронам. Тогда при усвоении высоких частот можно думать о повышении уровня лабильности корковых клеток и связать это с процессом возбуждения, что подтверждалось бы появлением в некоторых слу-

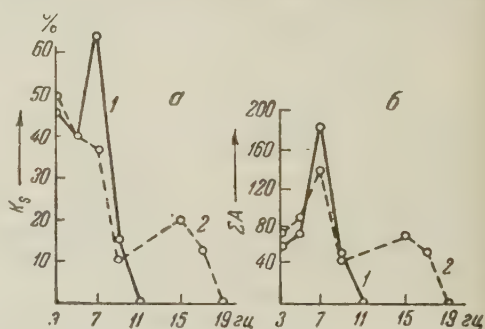


Рис. 3. Графики исследования Гали П., 12 лет, 4 IV 1959 г. 1 — до занятий, в 8 час. 22 мин., 2 — после занятий, в 13 час. 58 мин. а, б — то же, что на рис. 2

чаях вторых и третьих гармоник. Однако такое толкование не объясняет обширного материала о наличии тормозных состояний при утомлении^(86, в).

2. Процесс синхронизации связан не с состоянием корковой активности, а с понижением тонуса коры (⁽¹⁴⁾ и др.). При этом уравниваются лабильности сотен тысяч нейронов и синхронизационная способность увеличивается, что и отражается в суммарной ЭЭГ. В пользу этого говорят факты румынских исследователей^(14, 5) и результаты изучения условных рефлексов при утомлении⁽⁸⁾. Следовательно, существует корреляция между экспериментальным исследованием корковой динамики при умственном утомлении (тормозные фазы) и изменением реактивных потенциалов. Механизм изменения синхронизации реактивных потенциалов, возможно, связан с изменением синхронизирующей активации коры со стороны ретикулярной формации ствола мозга⁽¹⁾. Окончательный ответ на это даст фармакологическое исследование на животных.

Сейчас мы ведем анализ полученных фактов, вызывая процесс торможения коры барбиталом (опыты Л. А. Алексеевой). После однократной дозы барбитала 100 мг усвоение частот у 10 детей не ухудшалось, а в ряде случаев улучшалось. По предварительным данным, при блокаде адренэргического субстрата ретикулярной формации 50 мг промазина отмечались аналогичные результаты. Необходимо продолжать исследования, применяя также холинолитические вещества, чтобы вскрыть механизм синхронизации. Но уже сейчас можно предполагать, что торможение коры положительно индуцирует синхронизирующие воздействия соответствующих клеток ретикулярной формации.

Центральный институт
усовершенствования врачей

Поступило
6 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. К. Анохин, Журн. высш. нервн. деят., 9, 4, 489 (1959). ² Н. Н. Данилова, В кн. Конфер. по вопр. электрофизиологии центр. нервн. сист., Тез. докл., М., 1958, стр. 44. ³ Н. Н. Зислина, Электрофизиологическое исследование функционального состояния мозга нормальных детей и олигофренов методом ритмических световых раздражений, Диссертация, М., 1957. ⁴ А. Р. Копылов, Вестн. Лен. унив., 15, сер. ест. н., в. 3, 86 (1957). ⁵ Э. Кригель, В. Нештиану, Журн. высш. нервн. деят., 4, 570 (1958). ⁶ П. В. Мельничук, Исследование электрической активности головного мозга с применением ритмической световой стимуляции у детей, перенесших открытую травму черепа, Диссертация, М., 1958. ⁷ Л. А. Новиков, в кн. Проблемы высш. нервн. деятельности нормального и аномального ребенка, М., 1956, стр. 84. Ю. М. Пратусевич, П. В. Мельничук и др., Педиатрия, № 6 (1960); Ю. М. Пратусевич, ДАН, 104, 5, 798 (1955); в) Т. П. Фуфлыгина, Журн. высш. нервн. деят., 3, 5, 718 (1953). ⁸ Е. Н. Соколов, Н. Н. Данилова, в кн. Совет. по опр. эксп. и клин. электроретинографии, Тез. докл., Ереван, 1957, стр. 38; в кн. Конфер. по опр. электрофизиол. центр. нервн. сист., Тез. докл., М., 1958, стр. 120. ⁹ П. И. Шпильберг, Педиатрия, № 4, 41 (1953). ¹⁰ Н. В. Штейнбух, Возрастные изменения ЭЭГ человека, Диссертация, Ростов-на-Дону, 1953. ¹¹ Н. Berger, Arch. f. Psychiatr., 87, 27 (1929). ¹² С. E. Henry, Electroencephalograms of Normal Children, Washington, 1944. ¹³ A. Kreindler, Epilepsia, Cercetari clinice si experimentale, Bucuresti, 1955. ¹⁴ P. Laget, R. Gymbert, Electroencephalogr. and Clin. Neurophysiol., 6, 591 (1954). ¹⁵ D. B. Lindsley, Science, 84, 354 (1936). ¹⁶ J. Smith, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 36, 364 (1937). ¹⁷ G. Walter, V. Dovey, H. Shipton, Nature, 158, 540 (1946).

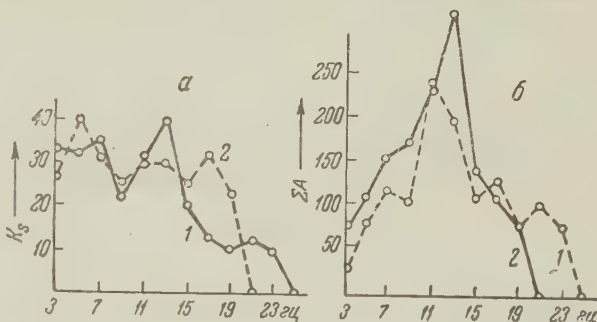


Рис. 4. Графики исследования Валерия Х., 13 лет, 20 I 1959 г. 1 — до занятий, в 8 час. 02 мин., 2 — после занятий, в 13 час. 51 мин. а, б — то же, что на рис. 2

А. Н. КИРЬЯКОВА

СВЯЗЬ ПЕРИОДА ЯЙЦЕКЛАДКИ ПТИЧЬИХ БЛОХ С ВРЕМЕНЕМ НАСИЖИВАНИЯ ЯИЦ У ИХ ХОЗЯЕВ

[(Представлено академиком Е. Н. Павловским 28 XII 1959)]

Настоящее сообщение представляет собой попытку показать своеобразие условий обитания блох — наружных паразитов птиц и обитателей их гнезд — и объяснить некоторые вопросы адаптации и экологической приспособленности их жизненного цикла к определенному физиологическому состоянию их хозяина. На факт синхронного размножения блох и их хозяев указывали Аргиропуло (1) — вообще для птиц Закавказья, а Мулярская (4) — для сизого голубя *Columba livia* Gm., 1789, и блохи *Ceratophyllus walkeri* в Таджикистане. Дубинин (2) отмечает подобную закономерность у кровососущего клопа *Oeciacus hirundinis* Jew. и береговой ласточки *Riparia riparia ijimae* Lönnd. в Даурской степи.

Работа проводилась в июне — июле 1958 г. в Окском государственном заповеднике Рязанской обл., где нами была сделана попытка завести культуру птичьих блох *Ceratophyllus* (C. s. str.) *gallinae* Schrank, 1803. Период насиживания у птиц уже в основном закончился, в синичниках были птенцы от 2—3-дневных до уже готовых вылететь слетков. В гнездах мухоловки-пеструшки (*Muscicapa hypoleuca* Pall., 1764) и большой синицы (*Parus major* L., 1758) встречалось большое количество личинок блох. При этом закономерно наблюдалось, что чем моложе птенцы, тем больше в гнезде личинок I и II стадий; III стадия почти никогда не встречалась. Наоборот, в гнезде, где были слетки (12—13-дневные птенцы), личинки I стадии отсутствовали, а III — были в изобилии. Для сравнений несколько раз бралась только часть гнезда из синичника, личинки выбирались, и дальнейшие наблюдения за их развитием продолжались в чашках Петри. Если в последних отмечалась массовая линька личинок соответствующей стадии на последующую (II на III), то то же происходило и в гнездах пеструшки, и наоборот. Вероятно, в природе у *C. gallinae*, в противоположность некоторым видам блох грызунов, наблюдается только I поколение, так как к началу июля в гнездах встречались исключительно личинки III стадии, а часть их уже начала окукливаться. Появление личинок I стадии вновь не отмечалось, что еще раз подтверждает отсутствие II поколения. Хозяевами блох в опыте служили 5—8-дневные цыплята домашней курицы, птенцы мухоловки-пеструшки, удода от 2—3-дневного возраста до слетков и взрослые птицы тех же видов. Ни разу при этом не удалось получить яйца блох. При вскрытии и препаровке желудка было установлено, что блохи кровь пили. Температура днем колебалась от 20 до 30°, а ночью опускалась до 18—16°. Казалось, что условия для развития блох были благоприятными, тем не менее культуру завести не удалось.

После возвращения с полевых работ, в Ленинграде, была вновь сделана попытка развести птичьих блох, но теперь хозяином (по нашей мысли и по совету Н. Ф. Дарской) служила курица-наседка. Гнездо для нее было сделано из серой ваты и подстилки птичьих гнезд в небольшом фанерном ящике. В гнездо было положено 10 яиц и выпущено около 250 блох. Ящик с гнездом

был помещен в просторную клетку с проволочной сеткой, обтянутую со всех сторон белой бязью во избежание распрыгивания блох. Наседка сразу плотно села на яйца. Блохи жадно пили кровь, и через 15—20 дней появились личинки I стадии. Хотя был уже конец августа, когда большинство видов птиц не выводило птенцов, блохи все же начали размножаться.

По-видимому, у блох в ходе эволюции выработалась зависимость сроков откладки яиц от определенного состояния хозяина — птицы. Во время насиживания, по всей вероятности, создаются оптимальные температурные условия (температура в гнезде птицы достигает почти 38°), стимулирующие откладку яиц у блох и их созревание. Направление эволюционного процесса шло в сторону выработки особенности у птичьих блох откладывать яйца в период насиживания; дальнейшее же развитие личинок и куколок идет уже при обычной температуре.

Блохи используют своего хозяина не только в качестве источника пищи и транспорта при расселении, но главную роль в процветании вида играет исторически обусловленная и наследственно закрепленная приуроченность отдельных моментов жизненного цикла и поведения паразита к жизненному циклу хозяина.

Отмеченная приуроченность откладки яиц птичьими блохами к периоду насиживания яиц их хозяевами и наличие у блох поэтому только одного поколения должны существовать в средней полосе нашей страны, при условии, что птицы не приступают ко вторичной кладке яиц во вторую половину лета. Можно предполагать, что в холодных арктических и высокогорных областях у птиц, имеющих гнезда, размножение блох несомненно будет совпадать с периодом насиживания яиц хозяевами. Поэтому мы считаем неправильным заключение Иоффа⁽³⁾, что «холодный климат сыртов представляется очень благоприятным для обильного размножения птичьих блох, так же как и климат Арктики, где, как известно, птичьи гнезда кишат блохами».

Возможно, на юге, в условиях более высокого температурного режима, будут наблюдаться отклонения от синхронности размножения блох и их хозяев — птиц (затягивание яйцекладки у блох, а в связи с этим и удлинение времени размножения и метаморфоза), хотя ряд авторов для Закавказья и для Таджикистана⁽⁴⁾ (у сизого голубя) отметили факт синхронного размножения паразита и хозяина.

Нам ни разу не удалось зарегистрировать личинок блох в брошенных гнездах, хотя Нордберг⁽⁵⁾ отмечает подобный факт. Вполне вероятно, что это можно объяснить тем, что прилет птиц, брачный период, постройка гнезда несколько растянуты по времени и связаны с интенсивной деятельностью хозяев. После того как самка отложила 2—3 яйца, она плотно садится на яйца и проводит почти круглые сутки в гнезде. У блох как эктопаразитов птиц до момента насиживания, по-видимому, идет более слабое развитие половой системы; с периодом насиживания и повышением температуры в гнезде оно стимулируется.

У птичьих блох в процессе исторического развития выработалась интересная особенность, способствующая процветанию вида. Когда происходит массовый выплод взрослых блох, птицы (при отсутствии повторного насиживания) в гнезде уже нет. Вылупившиеся блохи остаются без источника питания. Голодная, ни разу не пившая крови блоха легче переносит длительное 8—9-месячное отсутствие хозяина и низкие зимние температуры, так как холодостойкость голодных блох гораздо выше, чем полностью напавшихся.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Аргиропуло, Блохи Закавказья, Баку, 1935. ² В. Б. Дубинин, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 15 (1954). ³ И. Г. Иоффа, Эктопаразиты, в. 1, М., 1949.
⁴ Л. В. Мулярская, Тр. Акад. наук ТаджССР, 13 (1953). ⁵ Nordberg, Acta zool. fennica, 21 (1936).

Т. К. НЕБОЛЬСИНА

ЗАРАЖЕННОСТЬ СЕГОЛЕТКОВ КАСПИЙСКИХ СЕЛЬДЕВЫХ ИЗ РОДА *ALOSA* МОНОГЕНЕТИЧЕСКИМ СОСАЛЬЩИКОМ *MAZOCRAES ALOSA*

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 24 XII 1959)

Молодь различных видов промысловых рыб Северного Каспия, наряду со взрослыми рыбами, подвержена заражению многими паразитами. Сеголетки карповых рыб (вобла, лец и др.) частично встречаются с признаками чернильного заболевания ⁽¹⁾. В отдельные годы сравнительно часто встречаются сеголетки каспийского пузанка и волжской сельди, зараженные цистами микроспоридии *Glugea anomalia*.

В 1959 г. на жабрах сеголетков каспийского пузанка (*A. caspia* E.), волжской сельди (*A. volgensis* Berg), черноспинки (*A. kessleri* G.) и бражниковской сельди (*A. brashnicovi* B.) нами обнаружен в массовом количестве моногенетический сосальщик *Mazocraes alosa* Hermann *.

Ранее указывалось, что этот паразит встречается только на жабрах взрослых каспийских сельдей ⁽²⁾. На сеголетках и годовиках сельдовых *M. alosa* не был обнаружен. Было известно также, что заражение сельдей этим паразитом происходит в течение месяца или немногим более и совпадает с периодом хода и нереста сельдей (вторая половина мая, июнь). Так как на нерест в Северный Каспий и в Волгу идут сельди в возрасте старше двух лет, то заражение неполовозрелой части стада, особенно сеголетков, при отсутствии контакта со взрослыми рыбами, по мнению Б. Е. Быховского, вряд ли возможно.

Т а б л и ц а 1

Процент зараженности сеголетков сельдовых жаберным паразитом *M. alosa* в Северном Каспии

	Август	Сентябрь		Август	Сентябрь
Каспийский пузанок			Черноспинка		
всего мальков	500	201	всего мальков	2	13
заражено, %	19	38	заражено, %	50	69
Волжская сельдь			Бражниковская сельдь		
всего мальков	17	7	всего мальков	45	3
заражено, %	41	29	заражено, %	24	33

Примечание. В августе количество станций, на которых обнаружен паразит *M. alosa*, составляло 26, в сентябре 12.

После нереста большая часть нерестового стада сельдовых откочевывает в Средний Каспий, и лишь небольшая часть их задерживается в Северном Каспии и откармливается здесь в течение всего летне-осеннего периода.

* Определение видовой принадлежности паразита, по нашей просьбе, было любезно произведено О. Н. Бауэром.

По данным Е. Н. Казанчеева (³), летне-осенние косяки каспийского пузанка в Северном Каспии состоят частично из особей, задержавшихся после нереста, и, кроме того, из неполовозрелых двухгодовиков, мигрирующих юда с юга в течение всего лета, по сентябрь включительно. Пребывание зрелых особей каспийского пузанка в местах нагула сеголетков сельдевых, несомненно, может служить причиной массового заражения последних паразитом *M. alosa*.

Зараженность сеголетков сельдевых (кроме волжской сельди) увеличивается от августа к сентябрю (табл. 1).

Вследствие малого количества материала процент зараженности бражниковской и волжской сельди особенно черноспинки следует считать приближенным. Число паразитов на жабрах каждого малька колеблется в широких пределах (табл. 2).

Заражение сельдевых *M. alosa* происходит в течение всего периода пребывания их в Северном Каспии. Молодые особи паразита (часто еще неполным числом присосок) и даже яйца обнаружены нами на жабрах многих мальков не только в июле и августе, но и в сентябре.

M. alosa обнаружен на сеголетках сельдевых всех размеров от 25 до 100 мм (табл. 3). Однако наиболее часто *M. alosa* встречается на жабрах более крупных мальков; лишь у бражниковской сельди процент зараженности сеголетков с увеличением длины тела уменьшается.

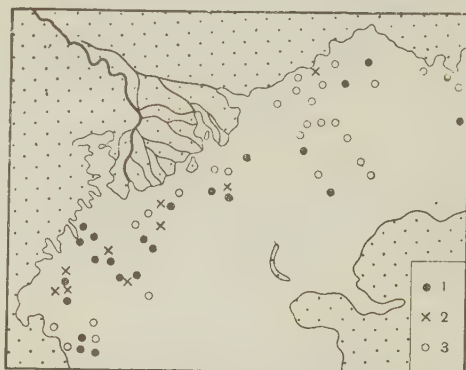


Рис. 1. Зараженность сеголетков сельдевых *M. alosa* в различных участках Северного Каспия. 1, 2 — станции, на которых обнаружены зараженные мальки в августе (1) и сентябре (2) (в сентябре проанализирована часть материала); 3 — станции, на которых мальки не заражены

Таблица 2

Число паразитов *M. alosa* на жабрах сеголетков сельдевых

Вид	Число просмотр. мальков	Число паразитов		
		наименьш.	наибольш.	средн.
Каспийский пузанок	42	1	388	32
Черноспинка	4	5	120	46

Таблица 3

Процент зараженности сеголетков сельдевых разных размеров червем *M. alosa*

Вид	25 мм	50 мм	75 мм	100 мм
Каспийский пузанок				
всего мальков	70	382	66	
из них зараженных, %	7,1	29,6	31,8	
Волжская сельдь				
всего мальков	8	30	3	
из них зараженных, %	12,5	20,0	66,6	
Черноспинка				
всего мальков	17	38	1	
из них зараженных, %	—	24,0	100	
Бражниковская				
всего мальков	3	48	25	
из них зараженных, %	33,3	16,6	4,0	

Распространен сосальщик *M. alosa* у рыб по всей акватории Северного Каспия, но чаще встречается в западной половине моря (рис. 1), где сосредоточена основная масса сеголетков сельдевых.

Таким образом, наблюдения 1959 г. показали, что моногенетический сосальщик *M. alosa* может паразитировать не только на взрослых сельдевых, но и на сеголетках этих рыб.

Каспийский научно-исследовательский
институт морского рыбного хозяйства
и океанографии

Поступило
27 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. В. Астахова, Аннотации к работам, выполненным, Всесоюзн. научно-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанографии в 1956 г., Сборн. 3, М., 1958. ² Б. Е. Быховский, Моногенетические сосальщики, их система и филогения, Изд. АН СССР, 1957. ³ Е. Н. Казанчев, Журн. Рыбн. хоз., № 6 (1958).

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Том 131

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

1. МАТЕМАТИКА

- С. Гольденштейн и И. Ц. Гохберг, О многомерном интегральном уравнении на полупространстве с ядром, зависящим от разности аргументов, и его дискретном аналоге 9
- Г. Костюченко и Б. С. Митягин, О положительно-определенных функционалах на ядерных пространствах 13
- Г. Лемлейн, Об индуцировании связности постоянной кривизны в ассоциированных центрально-проективных пространствах локально проективного многообразия 17
- И. Любич и В. И. Мацаев, К спектральной теории линейных операторов в банаховом пространстве 21
- Л. Расулов, Применение метода контурного интеграла к решению смешанных задач для уравнений с разрывными коэффициентами 24
- И. Серов, О некоторых свойствах спектра несамосопряженного дифференциального оператора второго порядка 27
- А. Смоляк, ϵ -Энтропия классов $E_s^{a,k}(B)$ и $W_s^\alpha(B)$ в метрике L_2 30
- А. Улановский, О стационарных группах движений пространств аффинной связности 34
- В. Фуфаев, К задаче Дирихле для областей с углами 37
- П. Хавин, О пространстве ограниченных регулярных функций 40
- Я. Хавинсон, Об аппроксимации на множествах аналитической емкости нуль 44
- И. Аносов, О критических точках периодических функционалов 223
- А. Бессмертных, О двух приближенных методах решения операторных уравнений в гильбертовом пространстве 226
- Г. Борисович, Вращение слабо непрерывных векторных полей 230
- В. Ефимов, О линейных методах суммирования рядов Фурье периодических функций 234
- И. А. Киприянов, Оператор дробного дифференцирования и степени эллиптических операторов 238
- А. Н. Костовский, К методу численного решения алгебраических уравнений в случае корней, равных по модулю 242
- М. А. Красносельский, Об одной теореме М. Рисса 246
- М. А. Крейнс, И. А. Вайнштейн и Н. Д. Айзенштат, Пример сплетения, не приближаемого выпрямляемыми сплетениями 249
- Б. Пасынков, Об одном классе транзитных однозначных спектров для бикомпактов 253
- Л. С. Понтрягин и Л. В. Родыгин, Приближенное решение одной системы обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром при производных 255
- С. А. Теляковский, Приближение функций, дифференцируемых в смысле Вейля суммами Валле-Пуссена 259
- А. А. Темляков, Интегральные представления 263
- Г. И. Трушин, Сопряженные системы 3-го порядка и проблема их фокальных преобразований 265
- И. А. Шишмарев, Априорная оценка решений задачи Дирихле для эллиптического оператора с разрывными коэффициентами 269
- Р. А. Александрян, Об операторах, порожденных системами дифференциальных уравнений типа С. Л. Соболева 471
- К. М. Белов, Некоторые замечания о неизгибаемости поверхностей положительной кривизны с краем 475
- Ю. М. Березанский, Некоторые примеры «неклассических» краевых задач для уравнений в частных производных 478
- Я. П. Бланк, О поверхностях, несущих ∞^2 конических сетей 482
- А. Л. Брудно и А. Л. Лунц, К фильтрации случайных последовательностей 485
- А. М. Васильев, Инвариантные аф-

финные связности в однородных пространствах	489	А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. О канонических однородных разностных схемах	76
Н. Н. Воробьев. Устойчивые ситуации в коалиционных играх	493	Л. Н. Шеврин. О плотно вложенных идеалах полугрупп	76
И. М. Гельфанд и М. И. Граев. Преобразования Фурье быстро убывающих функций на комплексных полупростых группах	496	Ж. П. Бензекри и Ф. Ле Руа. Об особенностях аналитических полей	99
Д. Ф. Давиденко. О применении метода вариации параметра к обращению матриц	50	Б. С. Бронштейн. Об особенностях одного класса рядов Дирихле	99
Н. Н. Кузнецов. Задача о распаде произвольного разрыва для системы квазилинейных уравнений первого порядка	503	Т. Д. Вентцель. Об одной задаче со свободной границей для уравнения теплопроводности	10
Д. Е. Меньшов. О суммировании ортогональных рядов линейными методами	507	Л. М. Глускин. Плотно вложенные идеалы полугрупп	100
В. М. Миллиончиков. К теории дифференциальных уравнений $\frac{dx}{dt} = f(x, t)$ в локально выпуклых пространствах	510	Д. Ф. Давиденко. О применении метода вариации параметра к вычислению собственных чисел и собственных векторов матриц	100
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. Об однородных разностных схемах высокого порядка точности	514	В. И. Левенштейн. Об одном классе систематических кодов	101
С. Н. Черников. Свертывание систем линейных неравенств	518	И. М. Мельник. К топологическим методам теории функций комплексного переменного	101
В. П. Чистяков. Переходные явления в ветвящихся процессах с n типами частиц	522	С. Г. Михлин. Замечания о решении многомерных сингулярных интегральных уравнений	101
Ю. А. Шашкин. О сходимости линейных положительных операторов в пространстве непрерывных функций	525	В. А. Плисс. Об инвариантных поверхностях системы двух дифференциальных уравнений	102
Е. А. Бредихина. Некоторые вопросы приближения почти-периодических функций с ограниченным спектром	721	В. С. Рябенский. О таблицах и интерполяции функций из некоторого класса	102
Б. А. Бублик. О существовании нежестких замкнутых поверхностей	725	С. А. Смоляк. Интерполяционные и квадратурные формулы на классах W_s^a и E_s^a	102
В. Г. Виляцер. Стабильные группы автоморфизмов	728	В. А. Треногин. Уравнение разветвления и диаграмма Ньютона	103
Д. Ф. Давиденко. О применении метода вариации параметра к вычислению определителей	731	В. С. Чарин. О локально бикомпактных разрешимых группах, удовлетворяющих условию минимальности для замкнутых подгрупп	103
К. Кордунану. О существовании ограниченных решений для некоторых нелинейных дифференциальных систем	735	А. А. Шестаков. Об асимптотическом поведении решений многомерных систем обыкновенных дифференциальных уравнений, имеющих особую точку высшего порядка	103
А. Н. Костовский. Формулы преобразования коэффициентов в методе Лемера численного решения алгебраических уравнений	738	И. И. Баврин. Оценка коэффициентов Тейлора функций многих комплексных переменных	123
Н. М. Леонтович. Асимптотическое разложение краевых задач для уравнений в частных производных	742	Д. О. Баладзе. О группах гомологии и когомологии над парой групп коэффициентов	123
В. В. Немыцкий. Об одном методе разскаания всех решений нелинейных операторных уравнений	746	А. Л. Брудно. Метод дифференциальных рент Лурье для определения плана оптимальных перевозок	123
К. Д. Сакалюк. Обобщенное интегральное уравнение Абеля	748	И. М. Гельфанд и М. Л. Цетлин. О континуальных моделях управляющих систем	124
Я. Г. Синай. Геодезические потоки на многообразиях отрицательной постоянной кривизны	752	Ю. М. Горчаков. Примитивно факторизуемые группы	124
Л. А. Скряков. О структурном изоморфизме модулей над регулярными кольцами	756	А. Г. Костюченко и В. С. Митягин. Многомерная проблема моментов	124
П. Е. Соболевский. О гладкости обобщенных решений уравнений Навье — Стокса	758	А. А. Нудельман. О предельных величинах интегралов $\int_a^{\varepsilon + 0} \Omega(t) d\sigma(t)$ при условиях А. А. Маркова	125
		Л. Р. Рухадзе. О локальных теоремах двойственности	125
		С. Н. Слугин. Линейное полуупорядоченное топологическое пространство	126

Н. Тихонов и А. А. Самарский. О коэффициентно-устойчивости разностных схем	1264
Ш. Хузурбазар. Мультипликативная группа тела	1268
Б. Чернавский. О двукратных непрерывных разбиениях шара	1272
С. Шварц. Устойчивость стационарных значений	1276
И. Чжун-цы. Об асимптотическом поведении собственных функций задачи Штурма — Лиувилля, вычисляемых по теории возмущений	1279

II. МЕХАНИКА

Л. Карсль. О влиянии турбулентной диффузии в направлении ветра на распределение концентрации субстанции, диффундирующей в атмосфере	1283
---	------

III. ГИДРОМЕХАНИКА

М. Бам-Зеликович. Движение осесимметричной струи газа с малой проводимостью в осесимметричном магнитном поле	47
Н. Сретенский. Об одной гидродинамической задаче, связанной с проблемой цунами	273
А. Шуляк. О параметрах структур деформируемого дна волнового потока	275
И. Андрианкин. Сходящаяся волна в пластической среде	709
И. Киселев и Н. И. Колосницын. К расчету наклонных ударных волн в магнитной газодинамике	773
В. Сычев. О гиперзвуковом обтекании тонких тел при больших углах атаки	776
С. Имшенник. Изотермический разлет газового облака	1287

IV. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

М. Белоносов. Плоская задача теории упругости для клина при заданных на границе напряжениях или смещениях	1042
В. Ужик и М. Я. Гальперин. Об опасности мгновенного разрушения элементов конструкций при циклических перегрузках	1046
М. Белоносов. Плоская задача теории упругости для бесконечной полосы при заданных на границе напряжениях или смещениях	1291
М. Даревский и Р. И. Кшнякин. Устойчивость консольной цилиндрической оболочки с подкрепленным краем при действии внешнего давления	1294
Н. Фрадлин и С. М. Шахновский. Построение тензора Грина для задачи о равновесии пологой оболочки двойкой кривизны	1298

V. АСТРОНОМИЯ

А. Явнель. К вопросу о зависимости структуры железных метеоритов от химического состава	1049
---	------

VI. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. Маянц. Метод численного решения и численного анализа решений однородных систем линейных алгебраических уравнений общего вида	51
И. П. Павлоцкий. К вопросу о доказательстве двойного спектрального представления	55

VII. ФИЗИКА

С. В. Валландер. Новые кинетические уравнения в теории одноатомных газов	58
И. А. Гришаев, В. И. Колосов, В. И. Мякота, В. И. Белоглазов и Б. В. Якимов. Экспериментальное получение мощности субмиллиметрового диапазона в магнитном ондуляторе	61
А. Л. Картужанский и Л. И. Шур. Энергия активации теплового рассасывания скрытого фотографического изображения	64
Б. И. Плюхин. О закономерностях температурного излучения пламени	68
Г. А. Скуридин и К. П. Станюкович. Движение проводящей плазмы под действием поршня	72
А. А. Соколов. Парадокс часов при движении заряженных частиц в магнитном поле	75
А. Т. Вартамян и Л. Д. Розенштейн. Об участии сингулетного возбужденного состояния в электропроводности ряда органических полупроводников	279
А. П. Комар, Я. Кржеменек и И. П. Явор. Фоторасщепление ядер N^{14}	283
В. Г. Соловьев. О четверных корреляциях в легких ядрах	286
В. М. Фридкин. Некоторые эффекты наблюдаемые при исследовании люминесценции электронов из ZnS	290
А. Б. Алмазов. Спектр идеального ферми-газа в решетке	529
Д. А. Бочвар и Н. П. Гамбарян. Мера делокализации электрона в атомномолекулярной системе	532
М. Н. Бриль. Исследование температурной зависимости тонкой структуры основного края рентгеновских спектров поглощения титана в титанатах бария вблизи точки Кюри для $BaTiO_3$	535
М. В. Волькенштейн и Ал. М. Ельяшевич. Влияние растворителя и специфичности присоединения нуклеотидов на редупликацию дезоксирибонуклеиновой кислоты	538
С. Б. Кормер и В. Д. Урлин. Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений	542
Пу Фу-чо. Приближенный метод расчета намагнитченности изотропного антиферромагнетика	546

В. А. Боргман, И. А. Жмырева, В. В. Зелинский и В. П. Колобков. Влияние тяжелых галогенов на вероятность перехода в метастабильное состояние и вероятности дезактивации этого состояния	781
В. Л. Гинзбург и В. М. Файн. Возможных аномальных магнитных свойствах макромолекул	785
А. М. Евсеев. Радиальное распределение атомов в жидкости	789
В. С. Илюхин, П. Ф. Похил, О. К. Розанов и Н. С. Шведова. Измерение ударных адиабат литого тротила, кристаллического гексогена и нитрометана	793
М. С. Лившиц. Об одной математической задаче, связанной с теорией продольно поляризованных частиц	797
И. А. Урусовский. Дифракция звука на периодически неровной и неоднородной поверхности	801
Б. И. Кочелаев. Влияние дефектов кристалла на спин-решеточную релаксацию	1053
Р. М. Мурадян. Об азимутальной асимметрии при рассеянии дираковских частиц	1057
С. Р. Холев и Д. С. Полтавченко. Ускорение плазмы разряда и получение сильных ударных волн в камере с коаксиальными электродами	1060
К. И. Грингауз, В. В. Безруких, В. Д. Озеров и Р. Е. Рыбчинский. Изучение межпланетного ионизованного газа, энергичных электронов и корпускулярного излучения Солнца при помощи трехэлектродных ловушек заряженных частиц на второй советской космической ракете	1301
В. Г. Кадышевский. К вопросу о спектре масс и фундаментальной длине в теории поля	1305

VIII. ГИДРОЛОГИЯ

О. А. Алякин и Л. В. Бражникова. К изучению стока растворенных веществ с земной поверхности	805
---	-----

IX. ГЕОФИЗИКА

В. П. Докучаев. Электрический разряд при пролете метеоров в атмосфере Земли	78
Е. Н. Блинова. Гидродинамический прогноз средних месячных аномалий температур для северного полушария Земли с использованием данных Международного геофизического года	293
Е. В. Пясковская-Фесенкова. Некоторые данные о поляризации света атмосферой	297
Н. Ш. Баилашвили, В. Ф. Лапчева и Г. К. Сулаквелидзе. Водность в ливневых облаках и некоторые вопросы прогноза ливневых осадков	549

В. Г. Бравинский. О механической прочности керамических материалов	8
И. Н. Пляксин и Л. П. Старчик. Разделение минералов в потоке ионов, созданных α -излучением	8
С. С. Кабалкина и Л. Ф. Верещагин. Рентгенографическое исследование линейной сжимаемости графита при давлении до $16\,000\text{ кГ/см}^2$	30
Б. Я. Любов и А. Л. Ройтбурд. Об энергетических соотношениях при мартенситном превращении	30
Л. С. Мороз и Ю. Д. Хесин. Об аномальном росте зерен металлов в вакууме	30
Б. Я. Любов и А. Л. Ройтбурд. Условия термоупругого равновесия и влияние внешних нагрузок на ориентировку кристаллов при мартенситном превращении	55
Б. Я. Любов и А. Л. Ройтбурд. Температурные условия на поверхности растущего мартенситного кристалла	80
Ю. В. Попов и И. И. Андрианова. Дифракционный модулятор света с несколькими встречными излучателями ультразвука	81
Е. М. Савицкий и У. К. Дуйсемалиев. Сверхпластичность латуни ЛС59-1, легированной церием	81
В. Н. Лаукин. Определение g-фактора из сравнения частот парамагнитного и циклотронного резонансов электронов	106
А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Л. С. Гузей, Ю. С. Рябухин и Н. П. Сырукс. Поглощение гамма-излучения в макросистемах от точечного источника	130
Б. Я. Пинес и А. Ф. Сиренко. К вопросу об условиях обратимости процесса разрушения металлов под нагрузкой	131
Г. С. Ходаков и П. А. Ребиндер. О влиянии среды на аморфизацию кварца в процессе его механического диспергирования	131
М. М. Хрущов и М. А. Бабичев. Сопротивление абразивному изнашиванию и модуль упругости металлов и сплавов	132

XI. ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

М. М. Симкин. Периодические режимы в системах с нелинейными импульсными элементами	132
--	-----

XII. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. С. Макаров и К. И. Тобелко. Кристаллическая структура метаторбернита	8
Т. И. Малиновский, И. Д. Самусь и Н. Б. Белов. Кристаллическая структура азотнокислого родано-пентаминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$	13

А. Голубцов, К. А. Андрианов и Н. Н. Тишина. Реакции совместного фенилирования трихлорсилана и четыреххлористого кремния	91	П. А. Акишин и В. П. Спиридонов. Электронографическое исследование строения молекулы окиси бора B_2O_3	575
Я. Кондратьева и Хуан Чжи-хэн. Реакция пиридин-3,4-дикарбоновых кислот с гидразином и анилином	94	К. А. Андрианов и А. И. Петрашко. О реакции алкилциклоксилосанов с четыреххлористым титаном	561
Ф. Миронов, Н. Г. Джуринская и А. Д. Петров. Присоединение $HGeCl_3$ к галогензамещенным этилена. Дигидрохлорирование α , β -дихлорэтилтрихлоргермана	98	А. А. Берлин, З. В. Попова и Д. М. Яновский. Влияние полимеров с системой сопряженных связей на термо- и светостабильность поливинилхлорида	563
И. Синякова и Шень Юй-чи. Определение ультрамалых количеств металлов с применением полярографа и стационарной капли ртути в качестве электрода	101	В. В. Кандыба, П. В. Кантор, Р. М. Красовицкая и Е. Н. Фомичев. Определение энтальпии и теплоты окисления бериллия в интервале температур 1200—2820°K.	566
В. В. Топчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин и М. В. Курашев. Исследование в области соединений бора. Окислительная полимеризация триаллилбора	105	К. А. Карашарли и П. Г. Стрелков. Термодинамические исследования 1,1-дициклогексилдодекана, 1,1-дифенилдодекана, 1-фенил-1-циклогексилдодекана при низких температурах	568
И. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Гидрирование фурановых соединений на скелетном $Cu - Al$ -катализаторе	109	Г. В. Купинская и Е. А. Шилов. О хлоркатионе как агенте хлорирования в водном растворе	570
М. М. Шусторович и М. Е. Дяткина. Электронное строение хромоцена и некоторых других родственных соединений	113	Ю. Г. Мамадалиев и М. Р. Мусаев. Получение метилпентадиенов дегидратацией продуктов окисления димера пропилена	574
Л. М. Волштейн и И. О. Володина. Цис-изомер внутрикомплексной соли двухвалентной платины с α -аланином	309	Ф. М. Перельман. Изображение многокомпонентных систем с помощью моделей	578
И. И. Дилунг и С. С. Буцко. Молекулярные соединения хлорофилла с некоторыми солями	312	А. Д. Петров, Г. И. Никишин и Ю. Н. Огибин. Свободнорадикальное присоединение одноосновных кислот и их метиловых эфиров к α -олефинам	580
Л. Г. Матюхина и А. А. Рябинин. Новый тритерпен — мириколаль	316	В. Е. Плющев. Об обратимости реакции взаимодействия бета-сподумена с сульфатом калия	584
В. И. Михеева, Е. М. Феднева и В. И. Алпатов. К получению диборана восстановлением эфира трехфтористого бора гидридом кальция	318	А. В. Топчиев, М. В. Курашев, Я. М. Паушкин и И. Ф. Гавриленко. Жидкофазное алкилирование бензола пропиленом на алюмосиликате при низких температурах (+20, +50, +80°)	587
В. А. Пономаренко, Г. В. Одабаши и А. Д. Петров. К вопросу о механизме реакции присоединения кремнийгидридов к ненасыщенным соединениям в присутствии платинированного угля и платинохлористоводородной кислоты	321	И. П. Алимарин и Д. И. Кузнецов. Оксисбензолсульфиновая кислота — новый аналитический реактив и структурный аналог салициловой кислоты	821
Л. А. Резницкий и К. Г. Хомяков. Калориметрическое определение теплоты образования ферритов	325	К. А. Андрианов и Н. А. Курашева. О реакции четыреххлористого титана с гексаметилдисилоксаном	825
А. Н. Сергеева и К. Н. Михалевич. Синтез дисульфотрицианоакво-кобальтата калия	327	А. Н. Башкиров и А. И. Кистанова. Окисление нафтеновых углеводородов в жидкой фазе в присутствии борной кислоты	827
А. В. Топчиев, В. Г. Крючкова и С. В. Завгородний. Алкилирование 4-фторфенола пропиленом и циклогексенем в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	329	И. И. Болдырев, Б. А. Долгопятск, Е. Н. Кропачева и К. В. Нельсон. Цистрансизомеризация натурального каучука под влиянием хлористого водорода и этилалюминийдихлорида	830
М. А. Тылкина, К. Б. Поварова и Е. М. Савицкий. Сигма-фаза в системе рений — ванадий	332	А. И. Гуревич, М. Н. Колосов и М. М. Шемякин. Абсолютная конфигурация лигнанов группы 2,6-дифенил-3,7-диоксацикло-(3,3,0)-октана	833
П. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев и Н. А. Поздняк. Синтез 6-алкилтетралинов	335		

И. И. Корнилов и Т. Т. Нартова. Диаграмма равновесия тройной системы $Ti - Al - Sn$	837
В. И. Кузнецов и П. Д. Титов. Созкстрагирование вольфрама и некоторых других элементов	840
Б. М. Михайлов и Т. А. Шеголева. Синтез и некоторые превращения алкилмеркаптодиборанов	843
О. Я. Нейланд и Г. Я. Ванак. Йодониевые производные 5-фенилциклогександиона-1,3 и их превращения	847
Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман и С. В. Светозарский. Получение гексациклического продукта автоконденсации циклогексанона	850
О. А. Реутов и И. П. Белецкая. О механизме бимолекулярного электроциклогического замещения у насыщенного атома углерода	853
Викт. И. Спицын, Л. Н. Комиссаров, З. А. Владимирова, Ю. П. Симанов и Н. Н. Тютюева. Ниобат и танталат циркония	857
А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, М. М. Потарин и Г. Д. Коловертнов. О получении высших алифатических кетонов методом дегидрогенизации вторичных спиртов	1067
Л. И. Захаркин. Образование линейного димера изопрена на комплексном катализаторе ($изо - C_4H_9$) ₃ Al + $TiCl_4$	1069
М. М. Котон и Т. М. Киселева. Синтез полимеризующихся непредельных ртутноорганических соединений	1072
М. Я. Крафт, Г. М. Бородин, И. Н. Стрельцова и Ю. Т. Стручков. Строение мономерных арсеносоединений	1074
В. Ф. Кучеров и Л. Н. Иванова. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Циклопентендион-1,3 в реакциях диенового синтеза	1077
Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и М. Г. Кузьмин. О взаимодействии азодикарбонового эфира с гем-диалкилбутандиенами	1080
О. Нейланд, Я. Страдынь и Г. Ванак. О строении некоторых циклических 2-нитродикетон-1,3	1084
А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд и Л. А. Никонова. 1-(1-Галлоидферроценил)-борные кислоты в синтезе производных ферроцена	1088
Р. Д. Оболенцев и А. В. Машкина. Кинетика реакций гидрообессеривания	1092
Ю. А. Ольдекоп и Н. А. Майер. Синтез этилртутных солей	1096
А. Д. Петров, Г. И. Никишин и Г. В. Сомов. Высокотемпературная конденсация тетраэторэтилена с ароматическими углеводородами и олефинами	1098
Т. И. Санталова, П. А. Константинов и Я. Л. Гольдфарб. Восстановительная десульфуризация некоторых диаминов ряда тифена	1102
Викт. И. Спицын, Н. А. Афанасьева, А. К. Пикаев, И. Д. Колли и П. Я. Глазунов. Радиационный метод синтеза некоторых производных фосфонитрилхлорида	1106
Л. Х. Фрейдли и В. И. Горшков. Катализ реакций гидрирования цинком	1109
В. С. Цивунци и Гильм Камай. Об эфирах этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты	1113
Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Каталитическое гидрирование фурановых соединений под давлением в проточной системе	1117
Б. Г. Болдырев. Синтезы и противомикробные свойства некоторых арилэфиров метан- и этантио-сульфокислот	1331
М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков и Чжан Жун-юй. Эфиры непредельных фосфинистых кислот	1334
И. Л. Кнуляц и Э. Г. Быховская. Взаимодействие фторолефинов с азотистоводородной кислотой и перегруппировка перфторалкенилазидов	1338
М. Я. Крафт. Об окраске арсеносоединений и возникновении цветности при полимеризации	1342
А. П. Крешков и В. А. Дроздов. Метод дифференцированного кондуктометрического титрования смеси метилхлорсиланов в неводных растворах	1345
В. И. Михеева и В. Б. Брейцис. Изотерма растворимости бсрогоидрида натрия и гидрата окиси натрия в воде при 0°C	1349
О. Я. Нейланд и Г. Я. Ванак. О механизме взаимодействия фенилйодозоединений с некоторыми β-дикетонами	1351
А. А. Пономарев, Н. П. Масленникова, Н. В. Алакина и А. П. Кривенько. Синтез и некоторые каталитические превращения первичных фурановых аминов	1355
А. В. Топчиев, В. П. Алалия и З. А. Макарова. Синтез 1-нитропропилена и испытание его способности к полимеризации	1359
Л. Х. Фрейдли, Е. Ф. Литвин и В. Е. Дицент. Исследование влияния состава смешанных растворителей на скорость и селективность процесса гидрирования 2-этилантрахинона	1362
Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени. О строении 9-аминоакридина	1366

XIV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Брусенцева и П. И. Долин. Радиализ растворов КВг под действием протонов с энергией 660 Мэв	117
П. А. Демченко и А. В. Думанский. Критические области концентрации в растворах мыл	120
К. А. Корнев и Г. А. Янголь. О макроскопических стадиях в иницированной реакции бромирования фенетол N, N-дибром-5,5-диметилгидантеном в дихлорэтано	122

Н. Молин, И. И. Чхеидзе, А. А. Петров, Н. Я. Бубен и В. В. Воеводский. Исследование процессов передачи энергии при радиоллизе некоторых замороженных углеводов методом э. п. р.	125	нетическое уравнение необратимых реакций в осциллографической полярографии	601
Е. Михайленко и Викт. И. Спицын. Новые данные о влиянии радиоактивности твердой фазы на гетерогенные процессы изотопного обмена	129	Б. А. Кузнецов. Изучение водородного обмена ацетона и DBr, находящихся в газовой фазе, при помощи инфракрасных спектров	605
А. Сутягина. К вопросу о механизме включения серы в гальванические осадки	133	Н. М. Попов, В. И. Касаточкин и В. М. Лукьянович. Применение сверхбыстрых электронов для микрофракционного исследования структуры частиц сажи	609
Чжан-синь и З. А. Иофа. Исследование адсорбции поверхностно-активных ионов на цинковом электроде методом измерения дифференциальной емкости	137	С. З. Рогинский и Ю. Е. Синяк. Адсорбционная газовая радиография и ее применение к изучению промотированных катализаторов аммиачного синтеза	612
С. Быстров и В. Н. Филимонов. Изменение инфракрасных спектров поглощения некоторых сложных эфиров при присоединении к ним $TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ и $AlBr_3$	338	А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, А. П. Руденко и Г. Стегнер. Радиохимическое измерение скорости углеобразования при разложении этилового спирта на дегидрогенизирующем катализаторе	861
И. Владимиров, Э. Х. Еникеев, Г. М. Жаброва и Л. Я. Марголис. О связи электропроводности и работы выхода модифицированной окиси цинка	342	Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и В. В. Серпинский. Молекулярные сита как адсорбенты 1-го структурного типа	865
М. Казакова и Я. К. Сыркин. Сверхтонкая структура спектров электронного парамагнитного резонанса бензофенон-К-кетила	346	Ю. Г. Борождко и Я. К. Сыркин. Температурная и концентрационная зависимость частот и интенсивностей линий комбинационного рассеяния смесей кетонов с хлороформом	868
Я. Кремнев и Л. А. Бородина. О некоторых особенностях эмульгирования структурированных жидкостей	348	Л. А. Жаркова, В. И. Лаврентьев, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина и Ю. П. Симанов. Равновесие молибдата стронция с водородом и термодинамические характеристики $SrMoO_4$	872
К. Майзус, Н. М. Эмануэль и В. Н. Яковлева. О механизме распада промежуточных гидроперекисей при окислении <i>n</i> -декана в жидкой фазе	351	Л. А. Ловачев. К теории распространения пламени в системах с разветвленными цепными реакциями	876
П. Максимчук и И. Л. Розенфельд. Исследование механизма активирующего действия хлор-ионов с помощью меченых атомов	354	З. К. Майзус, И. П. Скибида и Н. М. Эмануэль. О механизме разветвления цепей в реакции окисления <i>n</i> -декана	880
Г. М. Панченков и А. М. Колчин. О роли химических реакций в термической эмиссии	357	А. М. Розен, Л. М. Гиндин и И. Ф. Копп. Термодинамика экстракционных равновесий сильных электролитов, диссоциированных в органической фазе. Экстракция соляной кислоты, хлористых кобальта и кальция изоамиловым спиртом	883
Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, И. В. Верещинский и П. Я. Глазунов. Исследование влияния внешней радиации на скорость изотопного обмена серы в системе $K_2SO_4 - SO_3$ при высокой температуре	360	А. Е. Агрономов, А. А. Баландин и Ю. С. Мардашев. О зависимости энергии активации от относительного адсорбционного коэффициента	1120
В. С. Бабкин и Л. С. Козаченко. Механизм предтоначного распространения пламени в шероховатых трубах	591	Е. А. Амелина, Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер. О различиях во времени окончания гидратации и достижения наибольшей прочности кристаллизационной структуры в суспензиях полуводного гипса	1123
В. Г. Березкин, И. М. Кустанович, Л. С. Полак и Н. Я. Черник. О некоторых особенностях кинетики радиоллиза <i>n</i> -гептана в широком диапазоне доз	593	Э. Х. Еникеев, А. В. Крылова, Л. Д. Кузнецов, С. С. Лачинов и С. З. Рогинский. Работа выхода и каталитическая активность железных контактов аммиачного синтеза	1126
Л. Г. Ганиченко, М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников и Г. С. Ходаков. О свойствах поверхности высокодисперсного кварца	597	Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина и Ю. П. Симанов. Равновесие вольфрамата свинца с во-	
А. Я. Гохштейн и Я. П. Гохштейн. Ки-			

дородам и термодинамические характеристики $PbWO_4$	1130
В. Г. Левич и В. А. Кирьянов. Статистическая теория двойного слоя на границе металл — раствор	1134
Е. М. Савицкий и Ч. В. Копецкий. К вопросу о пластичности высокотемпературных модификаций полиморфных металлов	1137
Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Реакция изопропильного радикала с молекулой кислорода	1370
В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин. Об ориентации π -электронного облака в циклопропановом кольце	1373
Е. М. Гамус - Чернявская, С. Ш. Резникова и А. Д. Степухович. Состав продуктов и механизм инициированного крекинга газообразных алканов	1376
Ю. А. Колбановский и Б. А. Смирнов. Расчет выхода продуктов радиолиза алканов	1380
Ан. Н. Несмеянов и Дё Дык Ман. Измерение давления пара твердого хрома методом радиоактивных индикаторов	1383
А. М. Рубинштейн и А. А. Слинкин. Магнитные свойства Ce_2O_3 — Al_2O_3 катализаторов	1386
Д. П. Тимофеев. О времени установления сорбционного равновесия	1390
С. С. Уразовский. Новый кавитационный метод эмульсионной полимеризации	1393
XV. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
А. Ф. Беляев и Ю. А. Кондрашков. О максимуме скорости горения пикрата калия при изменении давления	364
А. З. Дорогочинский, В. И. Лаврентьев, А. В. Лютер, Н. П. Мельникова и В. А. Куприянов. Синтез и свойства нафтеновых углеводородов с длинной боковой цепью	367
И. А. Каковский и А. Н. Гребнев. Об одной особенности, наблюдаемой в процессе подавления минералов	371
В. Е. Площев, И. В. Шахно и Л. П. Шкловер. К изучению механизма взаимодействия сподумена со смесью карбоната и хлорида кальция	374
А. Ф. Беляев и С. Ф. Мазнев. Зависимость скорости горения дымного пороха от давления	887
Т. И. Гудкова, Л. А. Козаровицкий и Н. В. Михайлов. Влияние реологических свойств печатных красок на их поведение в процессе печатания	890
А. С. Миклулинский и Г. Н. Кожевников. Получение металлического натрия и калия восстановлением соды и поташа углеродом в вакууме	894
А. Н. Дремин, П. Ф. Похил и М. И. Арифов. Влияние алюминия на параметры детонации тротила	1140
В. С. Веселовский, Е. А. Терпигосова	
и Н. Д. Алексеева. Кинетика сорбции кислорода углем при низких температурах	1396
Б. В. Новожилов. Скорость горения модельного двухкомпонентного смешанного пороха	1400
И. Н. Пласкин, В. И. Тюрникова и Л. А. Барский. Диспергирование жирных кислот поверхностно-активными веществами при флотации	1404
XVI. ГЕОГРАФИЯ	
Н. М. Сватков. Возобновление фирнового питания ледникового покрова Новой Земли	141
П. Д. Астапенко. О режиме ветра и температуры в нижней стратосфере над Антарктикой	616
К. К. Вотивцев. О распределении вод р. Селенги и оз. Байкал в летне-осенний период	620
XVII. ГЕОЛОГИЯ	
М. Ф. Богословская. Стратиграфическое положение аммоноидей в артинских отложениях Среднего Урала	143
Т. В. Бышева. Спорово-пыльцевые комплексы терригенной части нижнего карбона Волго-Уральской области	146
В. А. Горин. О размещении залежей нефти и газа северо-западного борта Южно-Каспийской впадины	150
А. Я. Древин и А. И. Заварицкий. О гидротермально-метасоматическом флюорите зоны сочленения Донбасса с Приазовьем	153
П. А. Карпов, М. Г. Кондратьева, М. А. Нечаева, Т. И. Федорова и В. И. Шевченко. К сопоставлению фаменских отложений сопредельной территории Северо-Западного Прикаспия	157
В. Е. Куман. О генезисе амфибол-асбестовой минерализации железисто-кремнистых формаций докембрия и перспективах выявления месторождений амфибол-асбеста в Криворожье	161
М. А. Семихатов. К стратиграфии верхнего протерозоя северо-восточной части Енисейского кряжа	164
Г. П. Тамразян. Тектонические сочленения Кавказа и Закаспия	168
А. Д. Щеглов. О стадиях минерализации в молибденовых месторождениях Забайкалья	172
Р. А. Алиев. К палеонтологической характеристике верхнего мела юго-восточного Кавказа	378
А. С. Запорожцева. О происхождении ступенчатой поверхности обломочных зерен граната меловых отложений севера Якутии	380
Л. Н. Кудрин. Новые данные о границе тортона и сармата в пределах юго-западной окраины Русской платформы	384

- С. Новикова. Некоторые особенности тектонического развития Русской платформы на ранних этапах формирования ее чехла 388
- М. Сендерзон. Новые данные по угленосности ильинской свиты Кузбасса в связи с особенностями ее фациального состава 391
- Д. Тимофеев. Киноварь, золото, халькопирит и циркон в известняках Русской платформы 395
- В. Н. Щербина. Ритмичность и цикличность осадкообразования в разрезе соляной толщи Старобинского месторождения калийных солей 398
- А. И. Гусев и А. С. Запорожцева. О составе меловых осадков Ленского угленосного бассейна и особенностях их накопления 424
- В. А. Зубаков. О наличии межледниковых условий в приенисейской Сибири в самбургское время 628
- В. Н. Козеренко, А. А. Локерман и С. Н. Наумова. Новые данные о нижнепалеозойских отложениях Восточного Забайкалья 632
- М. И. Ритенберг. Распределение мощностей угольных пластов в угленосной толще 636
- В. Н. Сакс. К вопросу о распространении и стратиграфическом значении нижнемеловых белемнитов на севере Сибири 640
- М. И. Варенцов и В. И. Дитмар. Основные черты истории развития Тенгизской впадины в среднем и верхнем палеозое 898
- Д. И. Горжевский и К. С. Шашкин. О триасовых отложениях западной части Верхнего Приамурья 902
- А. В. Коченов, В. В. Зиновьев и М. М. Мстиславский. О диатомовых глинах в верхнеолигоценовых отложениях Южного Мангышлака 905
- Л. Н. Кудрин. О верхнетортонской пересыли (баре) между солеродным бассейном и открытым морем в пределах юго-западной окраины Русской платформы 909
- М. А. Семихатов. Новые данные о стратиграфии вулканогенно-осадочных отложений верхнего протерозоя Енисейского края 913
- Г. П. Тамразян. Об одной важнейшей особенности строения Южно-Каспийской впадины 917
- Г. А. Булкин. О некоторых генетических особенностях ртутных рудопроявлений Крыма 1143
- О. С. Вялов и Л. В. Линецкая. Об ископаемых инфузориях из мезозоя Карпат 1407
- С. В. Нечаев, М. В. Кобелев и И. И. Сахацкий. Новые данные о распространении и составе пород франского яруса на южной окраине Донбасса 1410
- А. А. Чигуряева и К. В. Воронина. Материалы по верхнеплейстоценовой растительности Северного Прикаспия 1414
- В. В. Илюхин и Н. В. Белов. Кристаллическая структура ловозерита 176
- Г. М. Коровниченко. К вопросу о клесовитах Вольни 180
- В. И. Герасимовский, А. И. Поляков и Л. П. Воронина. Гидросодалит — пороодообразующий минерал нефелиновых сиенитов Ловозерского массива 402
- Ю. П. Масуренков. Высокотемпературные полевые шпаты игнимбриотов и лав Эльбрусской вулканической области 406
- Т. А. Соседко. Находка миларита на Кольском полуострове 643
- В. И. Будников, Ю. П. Казанский и А. И. Лежнин. Открытие бентонитов в Кузбассе 1417
- Б. И. Рыжов и В. А. Молева. Находка мизерита в СССР 1420

XIX. ПЕТРОГРАФИЯ

- А. Е. Комарова и Л. П. Пирожников. Базальтовые покровы островов Чамп и Винер-Нейштадт (архипелаг Земля Франца-Иосифа) 409
- Г. Г. Невойса. Минеральный состав табачных руд Керченского месторождения 647
- Г. Н. Порываева и Л. Ф. Ажгиревич. Влияние тепла интрузии на микрокомпоненты угля 921
- К. А. Шуркин и М. Е. Салье. Особенности химизма пегматитов Северной Карелии 925

XX. ГЕОХИМИЯ

- Н. М. Вихренко. Изучение органического вещества осадков Атлантического океана люминесцентным методом 412
- А. Б. Исаева. Вольфрам в донных отложениях Охотского моря 416
- Т. В. Дроздов и М. П. Емельянова. Внутриклеточные соединения меди с гуминовыми кислотами 651
- А. Б. Исаева. Молибден в осадках Охотского моря 655
- Е. С. Тихомирова. К геохимии Fe, Mn, P и «малых» элементов в сланцевых отложениях нижнего волжского яруса Среднего Поволжья 659
- Н. Ф. Будяк, Н. С. Караваев, В. И. Касаточкин и З. С. Смуктина. Исследование ископаемой смолы из ткибульских углей 929
- Г. В. Горшков, С. П. Хормушко и О. С. Цветков. Сравнение нейтронного излучения атмосферы и земной коры 933
- В. Н. Корценштейн. Новые данные по гидрогеохимии подземных вод меловых отложений Бухаро-Хивинской нефтегазосной провинции в связи с вопросами формирования газовых залежей 936

XXI. ОКЕАНОЛОГИЯ

- Ю. И. Сорокин. Определение первичной продукции фотосинтеза в Атлантическом океане изотопным методом 941

XXII. ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- Ф. М. Дысса, П. Г. Нестеренко, М. В. Стовас и А. З. Широков. К вопросу о причинах вымирания больших групп организмов 185
- Р. Е. Алексеева. О новом подроде *Atrypa* (*Desquamatia*) subgen. n. сем. *Atrypidae* Gill (брахиоподы) 421
- А. Ю. Розанов. Новые данные об археоциатах Горной Шории 663
- Т. В. Астахова. О новом семействе нижнетриасовых цератитов — *Doricantidae* 945
- А. И. Кирпичева. Два новых вида растения из мезозойских отложений Восточного Урала 1147
- А. Н. Криштофович. *Шишка Pityostrobus burejensis* Krysh. sp. n. из мезозойских отложений Буреинского бассейна 1149
- В. Д. Нащокин. Ископаемые древесные широколиственных деревьев из третичных отложений Красноярского края 1152
- П. А. Попов. Остатки третичных грибов *Microthyriaceae* Sacc. в приенсейской части Западно-Сибирской низменности 1156
- В. А. Сысоев. Микроструктура раковины хиолитов и их систематическое положение 1157

XXIII. ЦИТОЛОГИЯ

- Л. П. Липчина, О. К. Шиятая, Г. Г. Афанасьев и Н. М. Эмануэль. Подавление митотической активности раковых клеток человека в культуре тканей при воздействии ингибиторов свободно-радикальных реакций 667
- А. Ф. Гордеева. О митотическом состоянии ядер в двуядерных эпителиальных клетках облапцентарной зоны хорiona у кролика 1159
- М. В. Ключарева. Сущность процесса оплодотворения в свете новых данных о развитии хромосом в зиготе 1161
- Н. В. Цидин и М. А. Махалин. Полиплоидная ветвистая рожь 1165

XXIV. ГИСТОЛОГИЯ

- Л. Б. Берлин. Гистохимическое изучение гликогена и нуклеопротеидов при регенерации кожи 188
- Г. Н. Воронин. Изучение динамики включения S^{35} -меркамина, S^{35} -сульфата натрия и S^{35} -метионина в белковые и слизистые железы 425
- В. Н. Майоров. О структурной динамике раздраженного межнейронного синапса (на основании прижизненных наблюдений) 429

- Н. Г. Хрущов. Наблюдения над тучными клетками в деафферентированной коже 1423

XXV. ГЕНЕТИКА

- И. А. Рапопорт и Р. Г. Костяновский. Мутационная активность некоторых ингибиторов холинэстеразы 191
- А. М. Манжос. Быстрорастущая форма *Populus balsamifera* L., полученная от опыления женских цветков *Populus balsamifera* L. фракционированной пылью этого вида 433
- М. Н. Мейсель и Т. С. Соколова. Наследуемые цитоплазматические изменения, вызванные акрилфлавином и берберинном, у дрожжей 436
- А. К. Скворцов. Межвидовой гибрид злаков *Festuca rubra* L. \times *F. longifolia* Thuill 951
- Б. Л. Астауров и В. Н. Верейская. Получение искусственного партеногенеза у триплоидных межвидовых гибридов шелковичного червя 1426

XXVI. ЭКОЛОГИЯ

- А. П. Кузнецов. К вопросу о взаимоотношениях видов в биоценозах 954
- Д. Т. Жоголев. Световые ловушки как метод изучения кровососущих двукрылых в условиях Средней Азии 1430

XXVII. ГИДРОБИОЛОГИЯ

- М. М. Камшилов. Зависимость размеров гребневика *Beroë cucumis* Fabr. от питания 957

XXVIII. МИКРОБИОЛОГИЯ

- Б. А. Фихман. Прямая серологическая идентификация изолированных бактериальных клеток 440

XXIX. БИОФИЗИКА

- И. Г. Стоянова, Т. А. Некрасова и В. И. Бирюзова. Исследование действия радиации на бактериальные клетки во влажной микрокамере электронного микроскопа 195
- Е. А. Пожидаев. Избыточная овуляция после рентгеновского облучения крыс 670
- К. В. Смирнов и В. А. Шатерников. О появлении ацетилхолина в крови под влиянием ионизирующего излучения 961
- И. И. Сапегинский и Н. М. Эмануэль. Метастабильные состояния белка и нуклеиновых кислот, возникающие под действием излучения 1168
- А. Д. Смирнова. Изменение в нейронах при воздействии ионизирующего излучения 1171
- В. Г. Куликова. О передаче стронция-90 самками крыс детенышам 1433
- И. М. Шапиро. Хромосомные аберрации и нарушения митотической

активности как факторы, лимитирующие репарацию тканей после облучения	1437
XXX. БИОХИМИЯ	
А. Белицер и О. В. Лобачевская. Окисление сульфгидрильных групп белка йодом	199
М. Джемухадзе и М. Н. Нестюк. Флавоноиды чайного листа	203
Гершензон, Т. Г. Брезгунова и В. П. Чернецкий. Подавление пропилгаллатом размножения вируса ядерного полиэдроза дубового шелкопряда	442
А. Рубин и Т. М. Иванова. Динамика фенолов в тканях капусты при заражении <i>Botrytis cinerea</i>	445
Л. Кретович и З. С. Каган. Биосинтез валина и ассимиляция аммония в проростках пшеницы	673
С. Незлин. Выделение противогриппозных антител с помощью фиксированного на целлюлозе вируса гриппа	676
П. Раменская, Г. П. Георгиев, Л. С. Мильман, В. Л. Мانتьева и И. Б. Збарский. Фракционирование рибонуклеиновой кислоты цитоплазмы обработкой фенолом	680
А. А. Хенох, Е. А. Кузичева и В. Ф. Евдокимов. Действие γ -излучения Co^{60} на растворы сахарозы	684
С. Дебов и С. Р. Мардашев. α -Уреидо- β -метилантарная кислота как возможный предшественник пуринов	964
З. Е. Соколова, О. Н. Савельева и Г. А. Соловьева. О токсичности хлорогеновой кислоты по отношению к грибу <i>Phytophthora infestans</i>	968
Ю. Б. Филиппович. Оценка питательного достоинства кормовых растений дубового шелкопряда при помощи аминокрамм	972
В. А. Яковенко и Л. Р. Торжинская. Биохимические особенности гибридной кукурузы различных фаз спелости, в зависимости от условий хранения и сушки	976
С. Е. Манойлов, Н. Н. Чамин, Л. Б. Дашкевич, Г. И. Пустошкин и А. Г. Волохонский. Синтез некоторых производных аденина	1174
Е. Н. Мухин. Активность окислительно-восстановительных ферментов и устойчивость картофеля к функциональным заболеваниям в связи с действием гамма-излучения	1177
В. Г. Пронякова. Динамика включения ацетата и глицина в молекулу витамина B_{12} в процессе его биосинтеза	1181
С. М. Стрелков. К вопросу о синтезе фруктозанов в вегетативных органах <i>Helianthus tuberosus</i> L.	1183
М. А. Тер-Карапегян и А. М. Оганджян. Аминокислоты, сопутствующие гемицеллюлозной, целлюлозной и лигнинной фракциям растительных тканей	1187
Л. С. Агроскин, Н. В. Королев, И. С. Кулаев, М. Н. Мейсель и Н. А. Пономникова. Об ультрафиолетовой флуоресценции нуклеиновых кислот и полифосфатов	1440
Т. Н. Годнев и Р. Б. Ефремова. Влияние температуры на спектральные свойства суспензий водорослей и изолированных хлоропластов	1444
С. Е. Северин, В. П. Скулачев, С. П. Маслов, И. И. Бенедиктов и В. Г. Шестаков. Терморегуляторное разобщение дыхания и фосфорилирования	1447
Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, Н. А. Захарова и И. И. Сапезинский. Торможение радиационной деполимеризации дезоксирибонуклеиновой кислоты ингибиторами свободнорадикальных реакций	1451
XXXI. АГРОХИМИЯ	
М. В. Каталимов и В. М. Чурбанов. Влияние известкования почвы и применения хлорсодержащих на поступление йода в растения	1191
XXXII. БОТАНИКА	
Н. А. Наумова. Определение жизнеспособности уредоспор <i>Puccinia glumarum</i> Erikss et Henn люминесцентным методом	1194
XXXIII. ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
Е. Н. Герасимова-Навашина. Влияние температурных условий на ход эмбриологических процессов	688
XXXIV. ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
В. А. Губарева. Опыт экспериментального изучения взаимовлияния древесных растений путем воздействий выделений корней и листьев	1454
И. И. Судницын и Ю. Л. Цельникер. О соотношении давления почвенной влаги и сосущей силы листьев древесных пород	1457
XXXV. ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
В. П. Дадыкин, Ю. А. Давыдова и Е. А. Акулова. О динамике расходной части энергетического баланса листьев высших растений	449
В. А. Кудрявцев. К вопросу о роли интенсивности света и восстановительных процессов в формировании генеративных органов растений	453
И. Г. Завадская и Ф. Д. Сказкин. К вопросу о микроспорогенезе у ячменя при недостатке воды в почве и внесении азота в различные периоды его развития	692
Ф. Д. Сказкин и Н. М. Фомина. К вопросу о марганцевом питании растений	980

- А. С. Оканенко, Д. М. Гродзинский и В. П. Батюк. К вопросу о выделении углекислоты листьями сахарной свеклы на свету 1460

XXXVI. ФИТОПАТОЛОГИЯ

- М. В. Горленко и Г. Д. Успенская. Биохимический метод определения паразитизма у грибов из рода *Stemphylium* 695

XXXVII. ЗООЛОГИЯ

- Е. И. Лукин и В. М. Эпштейн. Эндемичные байкальские пиявки из сем. *Glossiphoniidae* 457

- В. П. Пономаренко. Особенности миграций трески в 1954—1958 гг. по данным мечения в связи с гидрологическими изменениями в южной части Баренцева моря 1464

XXXVIII. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- Г. Д. Туманишвили. О значении количества тканевого экстракта для стимуляции роста гомологичного органа куриного зародыша 206

- А. И. Бухонова. Цито-гистологические особенности репаративного процесса у кастратов разного возраста при введении кортизона и АКГГ 461

- А. А. Войткевич. Гетерохрония при сверхкомплектном формообразовании 1198

- В. В. Попов. Электроретинограмма (ЭРГ) и способность глаза к индукции роговицы 1202

- Л. В. Полежаев. Регенерация конечностей у аксолотлей при пересадке разрушенных тканей аксолотлей и млекопитающих 1468

XXXIX. ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

- Л. В. Полежаев и Н. И. Ермакова. Восстановление регенерационной способности конечностей у аксолотлей, подавленной рентгеновским облучением 209

- Н. С. Лебединкина. Развитие костей небной дуги хвостатых амфибий 1206

- И. М. Медведева. О связи развивающегося слезно-носового протока с покрывными костями *lacrurale* и *septomaxillare* у *Hynobius kayserlingii* 1209

XL. ФИЗИОЛОГИЯ

- Б. А. Кудряшов и Т. М. Калишевская. О нейро-гуморальной природе физиологической антисвертывающей системы 213

- Е. Б. Бабский и Л. С. Ульянинский. Изменения сердечной деятельности при медленных ритмах электрической стимуляции сердца 697

- Т. Н. Ловягина. Некоторые данные о влиянии метилтиоурацила на алиментарную гиперхолестеринемию у кроликов 701

- Н. Д. Перумова и З. П. Жемкова. Материалы к изучению усвояемости S^{35} разными органами животных, при введении ее в виде метионина и витамина В₁, по данным контактной радиологии 705

- Л. К. Фролова. Влияние кобальта на морфологическую картину крови карпа 783

- М. П. Роцевский. Коэффициент аритмичности сердечной деятельности и его возрастные изменения у крупного рогатого скота 1213

- Г. В. Тверской. Влияние шейной симпатэтомии и перерезки ножки гипофиза на секрецию молока у коз 1215

- Г. Н. Сперанский, Ю. М. Пратусевич и Н. Н. Корж. Изменение реактивных потенциалов головного мозга у школьников после 5—6 час. умственных занятий в школе 1472

XLI. ПАРАЗИТОЛОГИЯ

- Е. Д. Логачев. К вопросу о трофической функции кишечного эпителия трематод 709

- М. П. Гнедина и А. Н. Осипов. К расшифровке цикла развития нематоды *Parafilaria multipapillosa* (Cond. et Drouil, 1878), паразитирующей у лошади 1219

- М. Н. Голикова. К биологии некоторых видов ленточных червей водоплавающих птиц 1222

- А. Н. Кирьякова. Связь периода яйцекладки птичьих блох с временем насиживания яиц у их хозяев 1476

- Т. К. Небольсина. Зараженность сеголетков каспийских сельдевых из рода *Alosa* моногенетическим сосальщиком *Mazocraes alosa* 1478

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авраменко Л. И. XIV, 1370
 Агрономов А. Е. XIII, 1120
 Агроскин Л. С. XXX, 1440
 Ажиревич Л. Ф. XIX, 921
 Айзенштат Н. Д. I, 249
 Акишин П. А. XIII, 557
 Акулова Е. А. XXXV, 449
 Алакина Н. В. XIII, 1355
 Алания В. П. XIII, 1359
 Алексин О. А. VIII, 805
 Александрян Р. А. I, 471
 Алексанян В. Т. XIII, 1373
 Алексеева Н. Д. XV, 1396
 Алексеева Р. Е. XXII, 421
 Алиев Р. А. XVII, 378
 Алимарин И. П. XIII, 821
 Алмазов А. Б. VII, 529
 Алпатов В. И. XIII, 318
 Амелина Е. А. XV, 1123
 Андрианкин Э. И. III, 769
 Андрианов К. А. XIII, 91, 561, 825
 Аносов В. И. I, 223
 Арифов М. И. XV, 1140
 Астапенко П. Д. XVI, 616
 Астауров Б. Л. XXV, 1426
 Астахова Т. В. XXII, 945
 Афанасьев Г. Г. XXIII, 667
 Афанасьева Н. А. XIV, 1106
- Бабичев М. А. X, 1319
 Бабкин В. С. XIV, 591
 Бабский Е. Б. XL, 697
 Баврин И. И. I, 1231
 Баладзе О. Д. I, 1234
 Баландин А. А. XIV, 861, XIII, 1120
 Бам-Зеликович Г. М. III, 47
 Барский Л. А. XV, 1404
 Батюк В. П. XXXV, 1460
 Башкиров А. Н. XIII, 827, 1067
 Безруких В. В. VII, 1301
 Белецкая И. П. XIII, 853
 Белицер В. А. XXX, 199
 Белов К. М. I, 475
 Белов Н. В. XVIII, 176, XII, 1327
 Белоглазов В. И. VII, 61
 Белоносов С. М. IV, 1042, 1291
 Бельский И. Ф. XIII, 109, 1117
 Беляев А. Ф. XV, 364, 887
 Бенедиктов И. И. XXX, 1447
 Бензекри Ж. П. I, 993
 Березанский Ю. М. I, 478
 Березкин В. Г. XIV, 593
 Беринг Б. П. XIV, 865
 Берлин А. А. XIII, 563
 Берлин Л. Б. XXIV, 188
 Бессмертных Г. А. I, 226
 Бибилашвили Н. Ш. IX, 549
 Бирюзова В. И. XXIX, 195
 Бланк Я. П. I, 482
 Блинова Е. Н. IX, 293
 Богословская М. Ф. XVII, 143
 Болдырев Б. Г. XIII, 1331
- Болдырева И. И. XIII, 830
 Боргман В. А. VII, 781
 Борисович Ю. Г. I, 230
 Бородин Г. М. XIII, 1074
 Бородин Л. А. XIV, 348
 Бороодко Ю. Г. XIV, 868
 Бочарь Д. А. VII, 532
 Бравинский В. Г. X, 82
 Бражникова Л. В. VIII, 805
 Брегер А. X, 1308
 Бредихина Е. А. I, 721
 Брезгунова Т. Г. XXX, 442
 Брейдис В. Б. XIII, 1349
 Бриль М. Н. VII, 535
 Бронштейн Б. С. I, 996
 Брудно А. Л. I, 485, 1238
 Брусенцева С. А. XIV, 117
 Бубен Н. Я. XIV, 125
 Бублик Б. А. I, 725
 Будников В. И. XVIII, 1417
 Будяк Н. Ф. XX, 929
 Булкин Г. А. XVII, 1143
 Бухонова А. И. XXXVIII, 461
- Буцко С. С. XIII, 312
 Бышева Т. В. XVII, 146
 Быстров Д. С. XIV, 338
 Быховская Э. Г. XIII, 1338
- Вайнштейн Б. И. X, 1308
 Вайнштейн И. А. I, 249
 Валландер С. В. VII, 58
 Ванаг Г. Я. XIII, 847, 1084, 1351
 Варенцов М. И. XVII, 898
 Вартанян А. Т. VII, 279
 Васильев А. М. I, 489
 Вентцель Т. Д. I, 1000
 Вережская В. Н. XXV, 1426
 Верещагин Л. Ф. X, 300
 Верещинский И. В. XIV, 360
 Веселовский В. С. XV, 1396
 Виляцер В. Г. I, 728
 Вихренко Н. М. XX, 412
 Владимиров В. И. XIV, 342
 Владимирова З. А. XIII, 857
 Воеводский В. В. XIV, 125
 Войткевич А. А. XXXVIII, 1198
 Володина И. О. XIII, 309
 Волохонский А. Г. XXX, 1174
 Волштейн Л. М. XIII, 309
 Волькенштейн М. В. VII, 538
 Воробьев Н. Н. I, 493
 Воронин Г. Н. XXIV, 425
 Воронина К. В. XVII, 1414
 Воронина Л. П. XVIII, 402
 Вотинцев К. К. XVI, 620
 Вялов О. С. XVII, 1407
- Гавриленко И. Ф. XIII, 587
 Гальперин М. Я. IV, 1046
 Гамбарян Н. П. VII, 532
 Гамус-Чернявская Е. М. XIV, 1376
 Ганиченко Л. Г. XIV, 597
 Гельфанд И. М. I, 496, 1242
- Георгиев Г. П. XXX, 680
 Герасимов Я. И. XIV, 872, 1130
 Герасимова-Навашина Е. Н. XXXIII, 688
 Герасимовский В. И. XVIII, 402
 Гершензон С. XXX, 442
 Гильм Камай XIII, 1113
 Гиндин Л. М. XIV, 883
 Гинзбург В. Л. VII, 785
 Глазунов П. Я. XIV, 360, 1106
 Глускин Л. М. I, 1004
 Гнедина М. П. XLI, 1219
 Годнев Т. Н. XXX, 1444
 Голикова М. Н. XLI, 1222
 Гольденштейн Л. С. I, 9
 Голубцов С. А. XIII, 91
 Гольдфарб Я. Л. XIII, 1102
 Гордеева А. Ф. XXIII, 1159
 Горжевский Д. И. XVII, 902
 Горин В. А. XVII, 150
 Горленко М. В. XXXVI, 695
 Горчаков Ю. М. I, 1246
 Горшков В. И. XIII, 1109
 Горшков Г. В. XX, 933
 Гохберг И. Ц. I, 9
 Гохштейн А. Я. XIV, 601
 Гохштейн Я. П. XIV, 601
 Граев М. И. I, 496
 Гребнев А. Н. XV, 371
 Грингауз К. И. VII, 1301
 Гришаев И. А. VII, 61
 Гродзинский Д. М. XXXV, 1460
 Губарева В. А. XXXIV, 1454
 Гудкова Т. И. XV, 890
 Гузей Л. С. X, 1308
 Гуревич А. И. XIII, 833
 Гусев А. И. XVII, 624
- Давиденко Д. Ф. I, 500, 731, 1007
 Давыдова Ю. А. XXXV, 449
 Дадыкин В. П. XXXV, 449
 Даревский В. М. IV, 1294
 Дашкевич Л. Б. XXX, 1174
 Дё Дык Ман XIV, 1383
 Дебов С. С. XXX, 964
 Демченко П. А. XIV, 120
 Джемухадзе К. М. XXX, 302
 Джурина Н. Г. XIII, 98
 Дилунг И. И. XIII, 312
 Дитмар В. И. XVII, 898
 Дицент В. Е. XIII, 1362
 Докучаев В. П. IX, 78
 Долгопосок Б. А. XIII, 830
 Долин П. И. XIV, 117
 Донабедов А. Т. IX, 809
 Дорогоочинский А. З. XV, 367
 Древин А. Я. XVII, 153
 Дремин А. Н. XV, 1140
 Дрозд В. Н. XIII, 1088
 Дроздов В. А. XIII, 1345
 Дроздов Т. В. XX, 651
 Дубинин М. М. XIV, 865
 Дуйсмалиев У. К. X, 817
 Думанский А. В. XIV, 120

* Первое число после фамилии и инициалов автора обозначает номер раздела по систематическому указателю, второе — страницу.

Дысса Ф. М. XXII, 185
Дяткина М. Е. XIII, 113

Евдокимов В. Ф. XXX, 684
Евсеев А. М. VII, 789
Егоров М. М. XIV, 597
Ельяшевич Ал. М., VII, 538
Емельянова М. П. XX, 651
Еникаев Э. Х. XIV, 342,
1126

Ермакова Н. И. XXXIX, 209
Ефимов А. В. I, 234
Ефремова Р. Б. XXX, 1444

Жаброва Г. М. XIV, 342
Жаркова Л. А. XIV, 872,
1130

Жемкова З. П. XL, 705
Жмырева И. А. VII, 781
Жогаев Д. Т. XXVI, 1430
Жуковская Е. Г. XIV, 865

Завадская И. Г. XXXV, 692
Завгородний С. В. XIII, 329
Запорожцева А. С. XVII, 380
624

Зарицкий А. И. XVII, 153
Захаркин Л. И. XIII, 1069
Захарова Н. А. XXX, 1451
Збарский И. Б. XXX, 680
Зелинский В. В. VII, 781
Зильберман Е. Н. XIII, 850
Зиновьев В. В. XVII, 905
Зубаков В. А. XVII, 628

Иванова Л. Н. XIII, 1077
Иванова Т. М. XXX, 445
Илюхин В. В. XVIII, 176
Илюхин В. С. VII, 793
Имшенник В. С. III, 1287
Иофа З. А. XIV, 137
Исагулянц Г. В. XIV, 861
Исаев А. Б. XX, 416, 655

Кабалкина С. С. X, 300
Кабачник М. И. XIII, 1334
Каган З. С. XXX, 673
Кадышевский В. Г. VII, 1305
Казакова В. М. XIV, 346
Казанский Ю. П. XVIII, 1417
Каковский И. А. XV, 371
Калишеская Т. М. XL, 213
Камзолкин В. В. XIII, 1067
Камшилов И. М. XXVII, 957
Кандыба В. В. XIII, 566
Кантор П. В. XIII, 566
Караваев Н. М. XX, 929
Карахарли К. А. XIII, 568
Кароль И. Л. II, 1283
Карпов П. А. XVII, 157
Картужанский А. Л. VII, 64
Касаточкин В. И. XIV, 609
XX, 929

Катальмов М. В. XXXI,
1191

Киприянов И. А. I, 238
Киричкова А. И. XXII, 948
Кириякова А. Н. XLI, 1476
Кириянов В. А. XIII, 1134
Киселев В. Ф. XIV, 597
Киселев М. И. III, 773
Киселева Т. М. XIII, 1072
Кистанова А. И. XIII, 827
Ключарева М. В. XXIII, 1161

Кнунянц И. Л. XIII, 1338
Кобелев М. В. XVII, 1410
Кожевников Г. Н. XV, 984
Козаровицкий Л. А. XV, 890
Козаченко Л. С. XIV, 591
Козеренко В. Н. XVII, 632
Колбановский Ю. А. XIV, 1380
Колесникова Р. В. XIV, 1370
Колли И. Д. XIV, 1106
Колобков В. П. VII, 781

Коловертнов Г. Д. XIII, 1067
Колосницын Н. И. III, 773
Колосов В. И. VII, 61
Колосов М. Н. XIII, 833
Колчин А. М. XIV, 357
Комар А. П. VII, 283
Комарова А. Е. XIX, 409
Комиссарова Л. Н. XII, 857
Кондратьева Г. Я. XIII, 94
Кондратьева М. Г. XVII, 157
Кондрашков Ю. А. XV, 364
Константинов П. А. XIII,
1102

Копецкий Е. В. XIV, 1137

Копп Н. Ф. XIV, 883
Кордуняну К. I, 735
Корж С. Н. XL, 1472
Кормер С. Б. VII, 542
Корнев К. А. XIV, 122
Корнилов И. И. XIII, 837
Коровниченко Г. М. XVIII,
180

Королев Н. В. XXX, 1440
Корценштейн В. Н. XX, 936
Костовский А. Н. I, 242,
738

Костюченко А. Г. I, 13 1249
Костяновский Р. Г. XXV, 191
Котон М. М. XIII, 1072
Кочелаев Б. И. XII, 1053
Коченов А. В. XVII, 905
Красильников К. Г. XIV, 597
Красносельский М. А. I, 246
Красовицкая Р. М. XIII,
566

Крафт М. Я. XIII, 1074, 1342
Крейнес М. А. I, 249
Кремнев Л. Я. XIV, 348
Кретович В. Л. XXX, 673
Крешков А. П. XIII, 1345
Кржеменек Я. VII, 283
Кривенько А. П. XIII, 1355
Криштсфович А. Н. XXII,
1147

Кропачева Е. Н. XIII, 930
Круглякова К. Е. XXX, 1451
Крылова А. В. XIV, 1126
Крючкова В. Г. XIII, 329
Кудрин Л. Н. XVII, 384, 969
Кудряцев В. А. XXXV, 453
Кудряшов Б. А. XL, 213
Кузичева Е. А. XXX, 684
Кузнецов А. П. XXVI, 954
Кузнецов Б. А. XIV, 605
Кузнецов В. И. XIII, 840
Кузнецов Д. И. XIII, 821
Кузнецов Л. Д. XIV, 1126
Кузнецов Н. Н. I, 503

Кузьмин М. Г. XIII, 1080
Кулаев И. С. XXX, 1440
Куликова В. Г. XXIX, 1433
Куман В. Е. XVII, 161
Купинская Г. В. XIII, 570

Куприянов В. А. XV, 367
Курашев М. В. XIII, 105,
587

Курашева Н. А. XIII, 825
Кустанович И. М. XIV, 593
Кучеров В. Ф. XIII, 1077
Кшнякин Р. И. IV, 1294

Лаврентьев В. И. XV, 367,
872

Лазукин В. Н. X, 1064
Лапчева В. Ф. IX, 549
Лачинов С. С. XIV, 1126
Ле Руа Ф. I, 993
Лебедев Б. Л. XIII, 335
Лебедкина Н. С. XXXIX,
1206

Левенштейн В. И. I, 1011
Левина Л. Я. XIII, 1080
Левич В. Г. XIII, 1134
Лежнин А. И. XVIII, 1417
Лемлейн В. Г. I, 17
Леонтович Н. М. I, 742
Лившиц М. С. VII, 797
Линецкая Л. В. XVII, 1407
Липчина Л. П. XXIII, 667
Литвин Е. Ф. XIII, 1362
Лобачевская О. В. XXX, 199
Ловачев Л. А. XIV, 876
Ловягина Т. Н. XL, 701
Логачев Е. Д. XLI, 709
Локерман А. А. XVII, 632
Лукин Е. И. XXXVII, 457
Лукьянович В. М. XIV, 609
Лунц А. Л. I, 485
Любич Ю. И. I, 21
Любов Б. Я. X, 303, 552,
813

Лютер А. В. XV, 367

Мазнев С. Ф. XV, 887
Майер Н. А. XIII, 1096
Майзус З. К. XIV, 351, 880
Майоров В. Н. XXIV, 429
Майсель М. Н. XXX,
Макаров Е. С. XII, 87
Макарова З. А. XIII, 1359
Максимчук В. П. XIV, 354
Малиновский Т. И. XII, 1327
Мамедалиев Ю. Г. XIII, 574
Мамжос А. М. XXV, 433
Манойлов С. Е. XXX, 1174
Маньева В. Л. XXX, 680
Марголис Л. Я. XIV, 342
Мардашев С. Р. XXX, 964
Мардашев Ю. С. XIII, 1120
Масленникова Н. П. XIII, 1355
Маслов С. П. XXX, 1447
Масуренков Ю. П. XVIII,
406

Матюхина Л. Г. XIII, 316
Махалин М. А. XXIII, 1165
Мацаев В. И. I, 21
Машкина А. В. XIII, 1092
Маянц Л. С. VI, 51
Медведева И. М. XXXIX,
1209

Мейсель М. Н. XXV, 436
XXX, 1440
Мельник И. М. I, 1015
Мельникова Н. П. XV, 367
Меньшов Д. Е. I, 507
Микулинский А. С. XV, 894

- Миллионщиков В. М. 1, 510
Мильман Л. С. XXX, 680
Миронов В. Ф. XIII, 98
Митягин Б. С. 1, 13 1249
Михайленко И. Е. XIV, 129, 360
Михайлов Б. М. XIII, 843
Михайлов Н. В. XV, 890
Михалевич К. Н. XIII, 327
Михеева В. И. XIII, 318, 1349
Михлин С. Г. 1, 1019
Молева В. А. XVIII, 1420
Молин Ю. Н. XIV, 125
Мороз Л. С. X, 306
Мстиславский М. М. XVII, 905
Мурадян Р. М. VII, 1057
Мусаев М. Р. XIII, 574
Мухин Е. Н. XXX, 1177
Мякота В. И. VII, 61
Нартова Т. Т. XIII, 837
Наумова Н. А. XXXII, 1194
Наумова С. Н. XVII, 632
Нашокин В. Д. XXII, 1149
Небольсина Т. К. XLI, 1478
Невойса Г. Г. XIX, 647
Незлин Р. С. XXX, 676
Нейланд О. Я. XIII, 847, 1084, 1351
Некрасова Т. А. XXIX, 195
Нельсон К. В. XIII, 830
Немыцкий В. В. 1, 746
Несмеянов А. Н. XIII, 1088
Несмеянов Ан. Н. XIV, 1383
Нестеренко П. Г. XXII, 185
Нестюк М. Н. XXX, 203
Нечаев С. В. XVII, 1410
Нечаева М. А. XVII, 157
Никишин Г. И. XIII, 580, 1098
Никонова Л. А. XIII, 1088
Новикова А. С. XVII, 388
Новожилов Б. В. XV, 1400
Нудельман А. А. 1, 1253
Оболенцев Р. Д. XIII, 1092
Оганджян А. М. XXX, 1187
Огибин Ю. Н. XIII, 580
Одабашян Г. В. XIII, 321
Озеров В. Д. VII, 1301
Оканенко А. С. XXXV, 1460
Ольдекоп Ю. А. XIII, 1096
Осипов А. Н. XLI, 1219
Павлоцкий И. П. VI, 55
Панченков Г. М. XIV, 357
Пасынков Б. 1, 253
Паушкин Я. М. XIII, 105, 587
Перельман Ф. М. XIII, 578
Перелени Е. М. XIII, 1366
Перумова Н. Д. XL, 705
Петрашко А. И. XIII, 561
Петров Ал. А., XIV, 125
Петров А. Д. XIII, 98, 321, 580, 1098
Пикаев А. К. XIV, 1106
Пинес Б. Я. X, 1312
Пирожников Л. П. XIX, 409
Плаксин И. Н. X, 85; XV, 1404
Плисс В. А. 1, 1022
Плюхин Б. И. VII, 68
Плющев В. Е. XV, 374, 584
Поварова К. Б. XIII, 332
Пожигаев Е. А. XXIX, 670
Поздняк Н. А. XIII, 335
Полак Л. С. XIV, 593
Полежаев Л. В. XXXIX, 209
Полежаев Л. В. XXXVIII, 1468
Полтавченко Д. С. VII, 1060
Поляков А. И. XVIII, 402
Помощникова И. А. XXX, 1440
Пономарев А. А. XIII, 1355
Пономаренко В. А. XIII, 321
Пономаренко В. П. XXXVII, 1464
Понтрягин Л. С. 1, 255
Попов В. В. XXXVIII, 1202
Полов Н. М. XIV, 609
Попов П. А. XXII, 1152
Попова З. В. XIII, 563
Порываева Г. Н. XIX, 921
Портарин М. М. XIII, 1067
Похил П. Ф. VII, 793; XV, 1140
Пратусевич Ю. М. XL, 1472
Пронякова В. Г. XXX, 1181
Прохорова А. А. XIII, 105
Пу Фу-чо, VII, 546
Пустошкин Г. И. XXX, 1174
Пясковская-Фесенкова Е. В. IX, 297
Разуваев Г. А. XIII, 850
Раменская Г. П. XXX, 680
Рапопорт И. А. XXV, 191
Расулов М. Л. 1, 24
Ребиндер П. А. X, 1316
XV, 1123
Резникова С. Ш. XIV, 1376
Резницкий Л. А. XIII, 325
Резухина Т. Н. XIV, 872, 1130
Реутов О. А. XIII, 853
Ритенберг М. И. XVII, 636
Рогинский С. З. XIV, 612, 1126
Родыгин Л. В. 1, 255
Розанов А. Ю. XXII, 663
Розанов О. К. VII, 793
Розен А. М. XIV, 883
Розенфельд И. Л. XIV, 354
Розенштейн Л. Д. VII, 279
Ройтбурд А. Л. X, 303, 552, 813
Рошеский М. П. XL, 1213
Рубин Б. А. XXX, 445
Рубинштейн А. М. XIV, 1386
Руденко А. П. XIV, 861
Рухадзе Л. Р. 1, 1257
Рыбчинский Р. Е. VII, 1301
Рыжов Б. И. XVIII, 1420
Рябенский В. С. 1, 1025
Рябинин А. А. XIII, 316
Рябухин Ю. С. X, 1308
Савельева О. Н. XXX, 968
Савицкий Е. М. XIII, 332; X, 817; XIV, 1137
Сазонова В. А. XIII, 1088
Сакалюк К. Д. I, 748
Сакс В. Н. XVII, 640
Салье М. Е. XIX, 925
Самарский А. А. I, 514, 761, 1264
Самусь И. Д. XII, 1327
Санталова Т. И. XIII, 1102
Сапежинский И. И. XXX, 1451; XXXIX, 1168
Сахацкий И. И. XVII, 1410
Сватков Н. М. XVI, 141
Светозарский С. В. XIII, 850
Северин С. Е. XXX, 1447
Сегалова Е. Е. XV, 1123
Семихатов М. А. XVII, 164, 913
Сендерзон Э. М. XVII, 391
Сергеева А. Н. XIII, 327
Серов М. И. I, 27
Серпинский В. В. XIV, 865
Сидоров В. А. IX, 809
Симанов Ю. П. XIII, 857; XIV, 872, 1130
Симкин М. М. XI, 1323
Синай Я. Г. 1, 752
Синяк Ю. Е. XIV, 612
Синякова С. И. XIII, 101
Сиренко А. Ф. X, 1312
Сказкин Ф. Д. XXXV, 692, 980
Скворцов А. К. XXV, 951
Скибида И. П. XIV, 880
Скорняков Л. А. I, 756
Скулачев В. П. XXX, 1447
Скуридин Г. А. VII, 72
Слинкин А. А. XIV, 1386
Слугин С. Н. I, 1261
Смирнов А. Д. XXIX, 1171
Смирнов Б. А. XIV, 1380
Смирнов К. В. XXIX, 961
Смоляк С. А. I, 30, 1028
Смуткина З. С. XX, 929
Соболевский П. Е. I, 758
Соколов А. А. VII, 75
Соколова В. Е. XXX, 968
Соколова Т. С. XXV, 436
Соловьев В. Г. VII, 286
Соловьева Г. А. XXX, 968
Сомов Г. В. XIII, 1098
Сорокин Ю. И. XXI, 941
Соседко Т. А. XVIII, 643
Сперанский Г. Н. XL, 1472
Спиридонов В. П. XIII, 557
Спицын Викт. И., XIV, 129, 360, 857; XIII, 1106
Сретенский Л. Н. III, 273
Станюкович К. П. VII, 72
Стерин Х. Е. XIII, 1373
Старчик Л. П. X, 85
Стегнер Г. XIV, 861
Степухович А. Д. XIV, 1376
Стовас М. В. XXII, 185
Стоянова И. Г. XXIX, 195
Страдинь Я. XIII, 1084
Стрелков П. Г. XIII, 568
Стрельцова И. Н. XIII, 1074
Стрепков С. М. XXX, 1183
Стручков Ю. Т. XIII, 1074
Суднищев И. И. XXXIV, 1457
Сулаквелидзе Г. К. IX, 549
Сутягина А. А. XIV, 133
Сыркин Я. К. XIV, 346, 868
Сыркус Н. П. X, 1308

Сысоев В. А. XXII, 1156
Сычев В. В. III, 776

Тамразян Г. П. XVII, 168, 917
Тверской Г. Б. XL, 1215
Теляковский С. А. I, 259
Темляков А. А. I, 263
Тер-Каралетян М. А. XXX, 1187

Терпигосова Е. А. XV, 1396
Тза-Чюан-синь XIV, 137
Тимарев К. В. IX, 809
Тимофеев В. Д. XVII, 395
Тимофеев Д. П. XIV, 1390
Титов П. Д. XIII, 840
Тихомирова Е. С. XX, 659
Тихонов А. Н. I, 514, 761, 1264
Тишина Н. Н. XIII, 91
Тобелко К. И. XII, 87
Топчиев А. В. XIII, 105, 329, 587, 1359

Торжинская Л. Р. XXX, 976
Торховская Л. Н. IX, 809
Треногин В. А. I, 1032
Трушин Г. И. I, 265
Туманишвили Г. Д. XXXVII, 206
Тылкина М. А. XIII, 332
Тюрникова В. И. XV, 1404
Тютюева Н. Н. XIII, 857

Ужик Г. В. IV, 1046
Улановский М. А. I, 34
Ульянинский Л. С. XL, 697
Уразовский С. С. XIV, 1393
Урлин В. Д. VII, 542
Урусовский И. А. VII, 801
Успенская Г. Д. XXXVI, 695

Файн В. М. VII, 785
Феднева Е. М. XIII, 318
Федорова Т. И. XVII, 157
Филимонов В. Н. XIV, 338
Филиппович Ю. Б. XXX, 972

Фихман Б. А. XXVIII, 440
Фомина Н. М. XXXV, 980
Фомичев Е. Н. XIII, 566
Фрадлин Б. Н. IV, 1298
Фрейдлин Л. X. XIII, 1109, 1362
Фридкин В. М. VII, 290
Фролова Л. К. XL, 983
Фуфаев В. В. I, 37

Хавин В. П. I, 40
Хавинсон С. Я. I, 44
Хенох М. А. XXX, 684
Хесин Ю. Д. X, 306
Ходаков Г. С. XIV, 597, X, 1316
Холев С. Р. VII, 1060
Хомяков К. Г. XIII, 325
Хормушко С. П. XX, 933
Хрущов М. М. X, 1319
Хрущов Н. Г. XXIV, 1423
Хуан Чжи-хэн XIII, 94
Хузурбазар М. Ш. I, 1268

Цветков Е. Н. XIII, 1334
Цветков О. С. XX, 933
Цельникер Ю. Л. XXXIV, 1457
Цетлин М. Л. I, 1242
Цивунин В. С. XIII, 1113
Цицин Н. В. XXIII, 1165

Чамин Н. Н. XXX, 1174
Чарин В. С. I, 1036
Чернавский А. В. I, 1272
Чернецкий В. А. XXX, 442
Черников С. Н. I, 518
Черняк Н. Я. XIV, 593
Чжан Жун-юй XIII, 1334
Чигуряева А. А. XVII, 1414
Чистяков В. П. I, 522
Чурбанов В. М. XXXI, 1191
Чхендзе И. И. XIV, 125

Шабаров Ю. С. XIII, 1080
Шапиро И. М. XXIX, 1437

Шатерников В. А. XXIX, 961

Шахно И. В. XV, 374
Шахновский С. М. IV, 1298
Шашкин К. С. XVII, 902
Шашкин Ю. А. I, 525
Шварц А. С. I, 1276
Шведова Н. С. VII, 793
Шеврин Л. Н. I, 765
Шевченко В. И. XVII, 157
Шейнкер Ю. Н. XIII, 1366
Шемякин М. М. XIII, 83
Шень Юй-чи, XIII, 101
Шестаков А. А. I, 1038
Шестаков В. Г. XXX, 1447
Ши Чжун-цы I, 1279
Шилов Е. А. XIII, 570
Широков А. З. XXII, 185
Шишмарев И. А. I, 269
Шиятая О. К. XXIII, 667
Шкловер Л. П. XV, 374
Шуйкин Н. И. XIII, 109, 335, 1117

Шуляк Б. А. III, 275
Шур Л. И. VII, 64
Шуркин К. А. XIX, 925
Шусторович Е. М. XIII, 113

Щеглов А. Д. XVII, 172
Щеголева Т. А. XIII, 843
Щербина В. Н. XVII, 398

Эмануэль Н. М. XIV, 351, 880; XXIII, 667; XXIX, 1168
XXX, 1451
Эпштейн В. М. XXXVII, 457

Явнель А. А. V, 1049
Явор И. П. VII, 283
Якимов Б. В. VII, 61
Яковенко В. А. XXX, 976
Яковлева В. Н. XIV, 351
Янголь Г. А. XIV, 122
Яновский Д. М. XIII, 563

